

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marta Hac

**UKLANJANJE ANTIPARAZITIKA IZ RETENTATA  
REVERZNE OSMOZE NA AKTIVNI UGLJEN U KOLONI**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Davor Dolar

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, srpanj 2017.



Vlada  
Republike  
Hrvatske

**Izravna uporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje membranskim tehnologijama  
(ReHOHMem)**

*Projekt se financira u sklopu Programa Vlade Republike Hrvatske za poticanje istraživačkih i razvojnih aktivnosti u području klimatskih promjena za razdoblje od 2015. do 2016. godine*

*\*Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*



REPUBLIKA HRVATSKA  
MINISTARSTVO ZAŠTITE  
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo znanosti  
obrazovanja i sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I  
ENERGETSKU UČINKOVITOST



**HRZZ**  
Hrvatska zaklada  
za znanost

*Najveću zahvalnost upućujem svom mentoru, doc. dr. sc. Davoru Dolaru koji je svojim stručnim i nesebičnim savjetima, s puno strpljivosti i srdačnosti pomogao u izradi ovog rada.*

*Puno hvala i svima ostalima sa Zavoda za fizikalnu kemiju i Zavoda za analitičku kemiju na ugodnoj i prijateljskoj radnoj atmosferi. Posebno se zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na velikom trudu, volji i vremenu danom prilikom analiziranja uzoraka.*

*Posebna zahvala mojoj obitelji, prijateljima, mom dragom M. i naravno Bogu koji su mi na različite načine pomogli da ostvarim svoj uspjeh.*

## Sažetak

Prisutnost lijekova u okolišu svakodnevno raste zbog sve veće primjene u zdravstvu i veterini, te ih je zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš neophodno učinkovito ukloniti. U svrhu uklanjanja antiparazitika iz vode u ovom radu korišten je reverzno osmotski (RO) membranski proces. Analiza je pokazala uklanjanje veće od 99% za navedene antiparazitičke. Rezultatima FTIR analize utvrđeno je kako ne postoje značajnije interakcije između membrane i antiparazitika. Međutim, jedan od većih nedostataka membranskih procesa je potreba za zbrinjavanjem retentata.

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost adsorpcije kao metode uklanjanja antiparazitika (prazikvantel, febantel i njihova smjesa) iz RO retentata. Adsorpcija je provedena u koloni, s fiksim slojem granuliranog aktivnog ugljena (GAC). Analiza uzorka GAC-a pokazala je veliku aktivnu površinu ( $809 \text{ m}^2/\text{g}$ ) što je posljedica većinom mikroporozne strukture uzorka. U radu je objašnjen utjecaj brzine protoka (17,1–125,1 mL/min), visine fiksnog sloja (10 i 20 cm), smjese te koncentracije ulazne otopine (5,72–10,25 mg/L) na ponašanje krivulja proboja. Za opis adsorpcijske ravnoteže testirana su dva modela adsorpcijskih izoterma. Bolje slaganje eksperimentalnih podataka i modela uočeno je primjenom Freundlichovih izotermnih jednažbi. Kapacitet monoslojne adsorpcije određen je iz Langmuirovog modela te je on iznosio 0,81 mg/g.

**Ključne riječi:** reverzna osmoza, adsorpcija, aktivni ugljen, antiparazitici, uklanjanje

## Abstract

The presence of drugs in the environment is increasing daily due to the increasing applications in medicine and veterinary medicine, and because of their negative impact on the environment it is necessary to remove them effectively. For the purpose of removing anthelmintics from water, reverse osmosis (RO) membrane process was used in this study. The analysis showed that removal efficiency is more than 99% for listed anthelmintics. Results of the FTIR analysis indicated that there was no significant interaction between the membrane and anthelmintics. However, one of the major disadvantages of membrane processes is the need to treat the retentate.

The aim of this study was to investigate the effectiveness of adsorption as anthelmintics (praziquantel, febantel, and their mixture) removal method from the RO retentate. The adsorption was carried out in a column with a fixed bed of granular activated carbon (GAC). Analysis of the GAC sample showed a large active surface area ( $809 \text{ m}^2/\text{g}$ ) as a result of mainly microporous sample structure. In this study it was explained the effect of flow rate (17.1–125.1 mL/min), bed height (10 and 20 cm), mixture and initial solution concentration (5.72–10.2 mg/L) on the behavior of breakthrough curves. For the description of the adsorption equilibrium there were tested two models of adsorption isotherms. Better fitting of experimental data and models was perceived by using Freundlich's isothermal equations. The monolayer adsorption capacity was determined from the Langmuir model and it was 0.81 mg/g.

**Keywords:** reverse osmosis, adsorption, activated carbon, anthelmintics, removal

## SADRŽAJ

1.	UVOD .....	1
2.	TEORIJSKI DIO .....	3
2.1.	Farmaceutici .....	3
2.1.1.	Antiparazitici.....	3
2.2.	Membranski separacijski procesi.....	4
2.2.1.	Reverzna osmoza.....	6
2.3.	Adsorpcijski procesi .....	6
2.3.1.	Adsorpcijska ravnoteža .....	7
2.3.2.	Brzina adsorpcije.....	9
2.3.3.	Načini provođenja adsorpcije.....	10
2.3.4.	Vrste adsorbensa .....	12
2.4.	Uklanjanje farmaceutika.....	13
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1.	Materijali .....	16
3.1.1.	Antiparazitici.....	16
3.1.2.	Membrana.....	17
3.1.3.	Kolona za adsorpciju .....	18
3.2.	Uređaji .....	18
3.2.1.	RO membranski uređaj.....	18
3.2.2.	Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala.....	19
3.2.3.	Tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti .....	19
3.2.4.	Uređaj za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu .....	20
3.2.5.	Pretražni elektronski mikroskop visoke energije zračenja (SEM) .....	20
3.3.	Postupak rada.....	20
3.3.1.	Obrada otopine farmaceutika na laboratorijskom RO uređaju.....	20

3.3.2.	Adsorpcija antiparazitika iz retentata .....	21
3.3.3.	Određivanje adsorpcijskih izotermi .....	22
4.	REZULTATI I RASPRAVA .....	23
4.1.	Karakterizacija membrane .....	23
4.2.	Uklanjanje antiparazitika RO membranama.....	24
4.3.	Karakterizacija GAC-a .....	26
4.4.	Adsorpcijske izoterme .....	28
4.5.	Adsorpcija antiparazitika na aktivnom ugljenu .....	30
4.5.1.	Adsorpcija prazikvantela.....	30
4.5.2.	Adsorpcija febantela.....	36
5.	ZAKLJUČAK .....	39
6.	POPIS SIMBOLA .....	40
7.	LITERATURA.....	43
8.	ŽIVOTOPIS .....	47

## 1. UVOD

Farmaceutska onečišćivala predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje [1]. Jednom pušteni u okoliš, farmaceutici će se distribuirati u zrak, tlo, vodu ili sediment [2]. Većina farmaceutika ispušta se kontinuirano u okoliš putem kanalizacijskog sustava industrija i domaćinstava. Najveći problem su upravo lijekovi koji se koriste u humanoj i veterinarskoj praksi. Neki od učinaka raznih spojeva, najčešće antiparazitika i antibakterijskih terapeutika već su poznati ali postoje i mnoga onečišćivala čiji podaci o toksičnosti nisu poznati.

Tlačni membranski procesi, kao reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF), pokazali su se kao učinkovite tehnologije za uklanjanje farmaceutika iz voda [3]. Istraživanja su pokazala kako se te vrste onečišćenja (farmaceutici, pesticidi, petrokemikalije, itd.) ne mogu iz voda ukloniti konvencionalnim metodama obrade voda, pa se zato intenzivno radi na primjeni membranskih i drugih modernih postupaka obrade voda. Radi veće učinkovitosti, membranski se procesi mogu kombinirati i s drugim tehnikama kao što je adsorpcija na aktivnom ugljenu.

Adsorpcijski procesi predstavljaju se kao najučinkovitiji, najobećavajući i najrasprostranjeniji tretmani za uklanjanje farmaceutika iz voda [4]. U praksi, za uklanjanje organskih onečišćivala najčešće se koriste granulirani aktivni ugljen (GAC) i/ili praškasti aktivni ugljen (PAC). Adsorpcija na aktivnom ugljenu pokazala je veliku učinkovitost u uklanjanju velikog spektra mikroonečišćivala [5]. To se pripisuje poroznoj strukturi aktivnog ugljena, koja osigurava veliku površinu dostupnu za adsorpciju. Također, parametri kao pH, vrijeme kontakta i početna koncentracija farmaceutika mogu utjecati na ponašanje i učinkovitost adsorpcije [6].

Retentat, kao otpadna struja tlačnih membranskih procesa, uglavnom može sadržavati 3-4 puta veće koncentracije otopljenih tvari nego ulazna otopina [7]. Iz tog razloga postoji velika potreba za obradom retentata prije ispuštanja u okoliš [8].

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost adsorpcije kao metode uklanjanja farmaceutika, prvenstveno antiparazitika, iz retentata RO membranskog procesa. Korišteni antiparazitici bili su prazikvantel, febantel te njihova smjesa. Kako je koncentracija važan parametar koji utječe na adsorpciju, uspoređivana je adsorpcija antiparazitika iz retentata



različitog faktora smanjenja volumena (VRF). Adsorpcija je provedena u koloni, s fiksim slojem GAC-a.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Farmaceutici**

Mikroonečišćivala predstavljaju nisku koncentraciju onečišćivala prisutnih u okolišu [9]. To su biološki teško razgradivi organski spojevi, odnosno sintetske organske tvari čija fizikalno-kemijska svojstva predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje [10].

Mogu se podijeliti u nekoliko skupina:

- lijekovi za ljudsku i veterinarsku upotrebu,
- sredstva za osobnu higijenu,
- površinski aktivne tvari i produkti njihove razgradnje,
- plastifikatori,
- industrijski aditivi,
- boje i
- novi pesticidi.

Najveću skupinu mikroonečišćivala čine farmaceutski aktivne komponente [9]. Farmaceutici su nužni za prevenciju i liječenje raznih ljudskih bolesti. Sve se više koriste lijekovi i u veterinarskoj praksi, akvakulturi i poljoprivredi, kao što su antibiotici, hormoni, anestetici, antifugalna sredstva i antiparazitici. Lijekovi u okoliš mogu dospjeti različitim putevima [10]. Lijekovi koje koriste ljudi kroz izlučevine dolaze do kanalizacije, koja se prije ispuštanja u prirodni prijemnik (najčešće površinske vode) obrađuje u postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda. Za razliku od navedenih, veterinarski lijekovi često nakon ili prilikom primjene dolaze u površinske i podzemne vode te tlo.

Konvencionalni postupci obrade voda nisu dovoljno učinkoviti za uklanjanje novih onečišćivala [11-13], pa se u tu svrhu koriste napredni postupci kao što su membranski procesi [11, 12], te adsorpcija na aktivnom ugljenu [4, 13].

#### **2.1.1. Antiparazitici**

Antiparazitici su lijekovi koji liječe infekcije izazvane parazitskim crvima [14]. Od velike su važnosti za veterinarsku i ljudsku medicinu posebice tropskog područja. Velik spektar antiparazitika je efikasan protiv liječenja plosnatih i okruglih parazitskih crva, ali

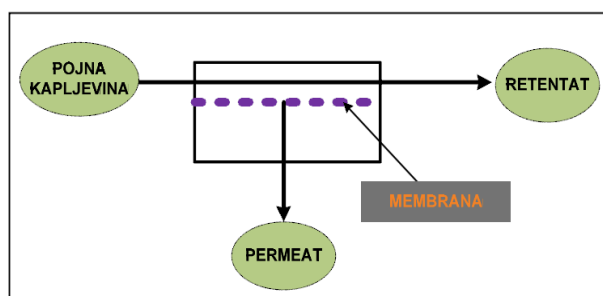
većina ih je ipak ograničena u svom djelovanju. Kategoriziraju se u par osnovnih grupa ovisno o njihovoj molekulskoj strukturi i djelotvornosti. Antiparazitici imaju visoki stupanj djelotvornosti, dobru granicu sigurnosti i svestranosti primjene [15].

Dostupno je jako malo informacija o koncentracijama antiparazitika u okolišu [16]. Uglavnom su to koncentracije u rasponu od ng/L do  $\mu\text{g/L}$  za vodene uzorke ili ng/g za čvrste uzorke, ovisno o matici uzoraka. Zrnčić i sur. analizirali su 11 uzoraka prikupljenih iz Llobregat rijeke i njezinih pritoka (Španjolska) [17]. Koncentracije antiparazitika u vodi mjerile su se u ng/L; npr. febantel je detektiran u 4 od 11 uzoraka u koncentracijama od 1,09-2,25 ng/L. Babić i sur. u svom radu analizirali su uzorke otpadnih voda farmaceutske industrije [18]. Uz druge razne antiparazitičke, zabilježene su i koncentracije prazikvantela od 0,003 do 0,4  $\mu\text{g/L}$  te febantela 0,05-0,06  $\mu\text{g/L}$ .

Uslijed široke primjene antiparazitika, za očekivati je kako će imati moguće utjecaje na zemaljska i vodna okruženja [16]. Te se tvari mogu pojaviti u okolišu nepromijenjene ili izlučene kao metaboliti, te mogu i zadržati svoje antiparazitsko djelovanje. Jednom kada takve tvari dospiju u vodni okoliš, one prolaze kroz razne biološke i fotokemijske transformacije koje vode do stvaranja degradacijskih produkata [15]. U većini slučajeva identitet tih produkata nije otkriven i nemoguće je provesti procjenu rizika na vodni okoliš. Studije su pokazale kako su neki razgradni produkti kao i metaboliti, puno više otporniji i toksičniji od matičnog spoja.

## 2.2. Membranski separacijski procesi

Membranski separacijski procesi uključuju procese gdje se pomoću membrane ulazna struja (pojna kapljevina, „feed“) dijeli na dvije struje (slika 2.1.): permeat, dio ulazne struje koji je prošao kroz membranu i retentat, dio ulazne struje koji je membrana zadržala [3].



**Slika 2.1.** Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa [3]

Membrana je osnovni element svakog membranskog procesa i separacijski učinak bilo kojeg membranskog postupka ovisi o svojstvima i ponašanju membrane [19]. Performansa ili učinkovitost dane membrane određena je s dva važna parametra: selektivnošću i protokom (fluksom) [3]. Selektivnost membrane općenito se izražava pomoću dva parametra: faktorom zadržavanja ili retencije,  $R$  ili faktorom separacije,  $\alpha$ .

Membranski procesi su dizajnirani tako da omogućuju fizikalnu ili fizikalno-kemijsku separaciju odabranih komponenata potaknutu odgovarajućom pokretačkom silom [9].

Pokretačka sila može biti:

- razlika koncentracija ( $\Delta c$ ),
- razlika tlakova ( $\Delta p$ ),
- razlika temperature ( $\Delta T$ ) i
- razlika električnog potencijala ( $\Delta E$ ).

Najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski procesi kod kojih je pokretačka sila razlika tlakova [19]. To su mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), NF i RO koji se prvenstveno razlikuju u membranama, tj. u veličini pora. Što je veličina pora membrane manja (od MF prema RO), potrebno je primijeniti veći tlak da bi došlo do uspješnog razdvajanja komponenti u nekom sustavu budući da je hidrodinamički otpor sve veći (tablica 2.1.)

Tablica 2.1. Tlačni membranski procesi

Membranski postupak	Područje tlakova (bar)	Područje flukseva ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ )
MF	0,1-2,0	>50
UF	1,0-5,0	10-50
NF	5,0-20	1,4-12
RO	10-60	0,05-1,4

Smanjenje veličine pora, od MF prema RO, utječe na zadržavanje raznih otopljenih tvari u vodi. Naime, virusi, proteini i bakterije uklanjaju se >99% s UF, NF i RO, dok se šećeri i soli (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>) ne uklanjaju s UF, nego su kompletno (>99,9%) uklonjeni s RO gdje se veličine pora kreću ispod 1 nm [20].

### 2.2.1. Reverzna osmoza

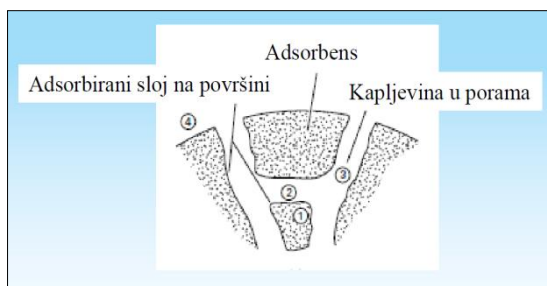
RO i NF upotrebljavaju se za uklanjanje nisko molekulskih otopljenih tvari (anorganskih onečišćivala, anorganskih soli ili malih organskih molekula) iz vode [3].

U oba procesa separacija se postiže primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu koja se tretira [19]. Osmotski tlak ( $\Delta\pi$ ) je rezultat prirodne tendencije vode da migrira iz razrijeđenije u koncentriraniju otopinu zbog izjednačavanja kemijskog potencijala s obje strane membrane. Primjenom većeg tlaka od osmotskog na otopinu ( $\Delta p > \Delta\pi$ ) voda mijenja prirodni tok i teče iz koncentriranije u razrijeđenu otopinu kroz polupropusnu membranu.

Prosječne vrijednosti radnih tlakova koje se upotrebljavaju za RO kreću se od 20 do 80 bar. RO membrane su kompozitne membrane najčešće pripravljene od celuloznih derivata, aromatskih poliamida, poliamida i poliestera. RO se uobičajeno koristi za desalinaciju i pročišćavanje morske vode, boćatih voda i otpadnih voda [21].

### 2.3. Adsorpcijski procesi

U procesu adsorpcije, molekule, atomi ili ioni u plinu/tekućini difundiraju na površinu krutine gdje stvaraju veze s površinom krutine ili se za nju drže putem slabih intermolekularnih sila [21]. Adsorbirane otopljene tvari nazivaju se **adsorbatom**, dok je kruti materijal **adsorbens**. Kako bi se ostvarila velika površina za adsorpciju po jedinici volumena, koriste se porozne krutine s međusobno povezanim porama malog promjera, pri čemu se adsorpcija zbiva na samoj površini pora (slika 2.2.).



Slika 2.2. Adsorpcija [21]

Ovisno o privlačnim silama između molekula fluida i molekula krutine, adsorpcija se dijeli na **fizikalnu adsorpciju** (van der Waalsovu), **kemisorpciju** i **ionsku adsorpciju** [22]. Fizikalna

adsorpcija javlja se brzo te može biti monoslojna ili višeslojna. U fizikalnoj adsorpciji postoje van der Waalove interakcije između adsorbata i adsorbensa [23]. Van der Waalove sile imaju veliki opseg alisu slabe, a energija koja se oslobađa pri fizikalnoj adsorpciji jedne čestice je reda veličine entalpije kondenzacije. Entalpija fizikalne adsorpcije može se mjeriti praćenjem porasta temperature uzorka poznatog specifičnog toplinskog kapaciteta, a tipične vrijednosti su u području od oko 20 kJ/mol.

U kemisorpciji molekule se drže za površinu formirajući kemijske veze i imaju tendenciju da nađu strane koje maksimiziraju njihov koordinacijski broj s adsorbensom. Entalpija kemisorpcije je puno veća od entalpije fizikalne adsorpcije, a tipične vrijednosti su u području od oko 200 kJ/mol. Udaljenost između površine i najbližeg adsorbata je također kraća kod kemisorpcije.

Kod ionske adsorpcije sile koje djeluju posljedica su elektrostatskog naboja, a toplinski efekt nije toliko izražen [22].

### **2.3.1. Adsorpcijska ravnoteža**

Tijekom adsorpcije uspostavlja se dinamička ravnoteža za otopljene tvari između fluida i površine krute tvari [21]. To se može izraziti kao:

- koncentracija (za kapljevine) ili parcijalni tlak (za plinove) adsorbata i
- opterećenje otopljene tvari na adsorbensu izraženo preko mase, molova ili volumena adsorbata po jedinici mase ili po jedinici BET površine adsorbensa.

Za adsorpciju nema prihvatljive teorije koja bi opisala ravnotežu kapljevine-krutina. Zbog složenosti procesa, koristi se empirijski pristup. Potrebno je dobiti ravnotežne podatke za određenu otopljenu tvar ili smjesu tvari i/ili otapala, i odabrani čvrsti adsorbens. Ako podaci vrijede za određeni rang koncentracija kapljevine pri konstantnoj temperaturi, nacrtava se grafički prikaz ovisnosti količine adsorbirane tvari po količini adsorbensa i koncentracije otopljene tvari ili parcijalnog tlaka u kapljevinu. Takav grafički prikaz naziva se adsorpcijska izoterma.

Osnovni tipovi adsorpcijskih izoterma prikazani su na slici 2.3.

Najjednostavnija izoterma je I. tipa i ona vrijedi za monoslojnu adsorpciju koja je karakterizirana maksimalnom količinom adsorbirane tvari. Ovaj tip opisuje plinove na temperaturi višoj od kritične ( $T > T_k$ ).

Izoterma tipa II je kompleksnija jer opisuje višeslojnu fizikalnu adsorpciju. Vrijedi za plinove pri  $T$  ispod njihove  $T_k$  i za plinove ispod, ali kada se približava tlaku zasićenja (tlaka para). Entalpija adsorpcije za prvi adsorbirani sloj je veća nego kod slijedećih slojeva. Tipovi I i II su poželjni tipovi izotermi, pokazujući jaku adsorpciju.

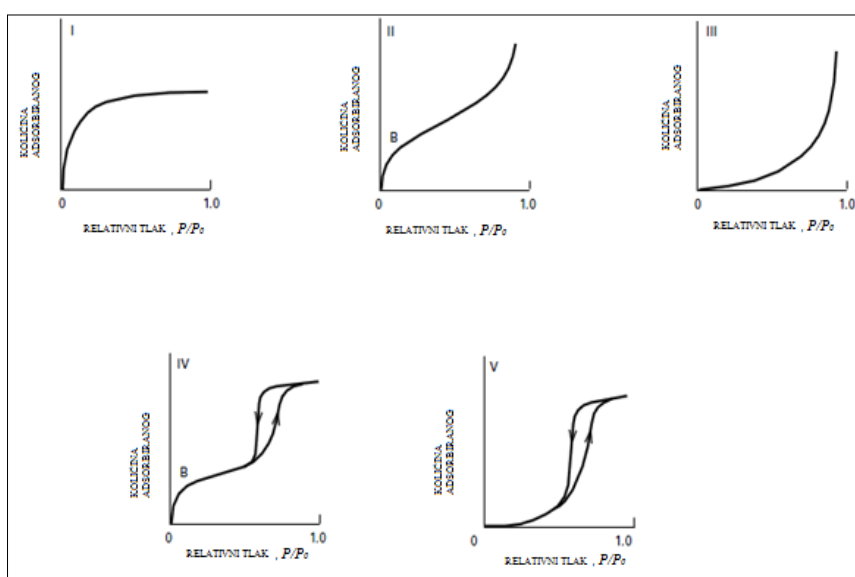
Izoterma tipa III je konveksna i nepoželjna jer je mjera adsorpcije niska; tek pri visokim tlakovima doseg adsorpcije je relevantan. Toplina adsorpcije prvog sloja je manja od topline adsorpcije ostalih slojeva. Ovaj tip adsorpcije je rijedak.

Tip IV i tip V izotermi su kapilarno kondenzacijske verzije tipa II i III. One opisuju sustav u kojem je broj slojeva ograničen veličinom pora i tada se kapilarna kondenzacija javlja pri reduciranom tlaku prema Kelvinovoj jednadžbi:

$$P_p^s = P^s \exp\left(-\frac{4\sigma v_L \cos \Theta}{RTd_p}\right) \quad (1)$$

pri čemu je  $P_p^s$  – tlak pare kapljevine u pori,  $P^s$  – normalni tlak pare kapljevine na ravnoj površini,  $\sigma$  – površinska napetost kapljevine u pori,  $v_L$  – molarni volumen kapljevine u pori.

Jednadžba je kompleksna, ali predstavlja izoterme tipa IV i V gdje se maksimalni doseg adsorpcije postiže prije nego li je dosegnut tlak zasićenja. Na slici 2.3. može se uočiti pojava histereze pri višeslojnoj adsorpciji za izoterme Tipa IV i V. Račvanje gornje adsorpcijske krivulje histereze javlja se zbog istovremene višeslojne adsorpcije i kapilarne kondenzacije. U padajućem dijelu krivulje događa se samo kapilarna kondenzacija. Histereza se također može javljati u bilo kojoj izotermi gdje su prisutne nečistoće visokog stupnja adsorpcijskog potencijala.



**Slika 2.3.** Osnovni tipovi adsorpcijskih izotermi [21]

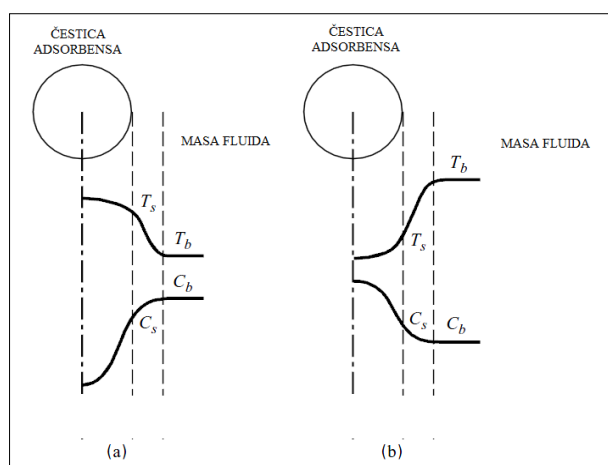
Postoji mnogo empirijskih i teorijskih izraza za adsorpcijske izoterme, od kojih nijedna ne definira na zadovoljavajući način sve slučajeve adsorpcije. U praksi najviše se koriste klasične jednačbe poput Freundlichove i Langmuirove, zbog jednostavnosti i prikladnosti koreliranja s izotermom I. tipa.

### 2.3.2. Brzina adsorpcije

Adsorpcija je slijedni proces i obuhvaća sljedeće faze [21]:

1. otopljene tvari prenose se konvekcijom i disperzijom kroz međuprostore čestica adsorbensa,
2. vanjski (međufazni) prijenos otopljenih tvari prema vanjskom rubu čestice kroz tanak granični sloj,
3. unutarnji (međufazni) prijenos otopljenih tvari difuzijom u pore adsorbensa i
4. površinska difuzija duž unutarnje porozne površine čestice adsorbensa.

Na adsorpcijskoj površini unutar čestice adsorbensa nastaju kinetičke interakcije između otopljene tvari i sorpcijskih mjesta. Kinetička interakcija ovisi o orijentaciji i frekvenciji površinskih sudara. Ona je praktički trenutačna za fizikalnu adsorpciju plinova i malih otopljenih tvari, ili pak sporijauslijed stvaranja kemijskih veza kemisorpcijom. Tijekom regeneracije adsorbensa, desorpcija obuhvaća navedene četiri faze, ali obrnutim redoslijedom. Adsorpcija i desorpcija mogu biti popraćene prijenosom topline koja proizlazi iz egzotermne topline adsorpcije i endotermne topline desorpcije (slika 2.4.).



**Slika 2.4.** Koncentracija otopljenih tvari i temperaturni profili za poroznu česticu adsorbensa okruženu fluidom: a) adsorpcija, b) desorpcija [21]



### 2.3.3. Načini provođenja adsorpcije

Tri osnovna načina provođenja adsorpcije iz kapljevina (tzv. kontaktna filtracija) su [21]:

- šaržni (diskontinuirani) - šarža otopine je u kontaktu sa šaržom adsorbensa određeno vrijeme, nakon čega se suspenzija ispušta iz posude i putem filtracije odvaja krutina od tekućine,
- kontinuirani - otopina i adsorbens se kontinuirano dodavaju i uklanjaju iz posude i
- polukontinuirani/polušaržni - otopina se uvodi i uklanja kontinuirano iz posude gdje je bila u kontaktu s adsorbensom, koji se u posudi zadržava sve dok nije potrošen.

Kod dizajna modela za ove načine rada, pretpostavlja se da je suspenzija idealno miješana turbulentnim režimom, kako bi se stvorio fluidizirani sloj sorbensa.

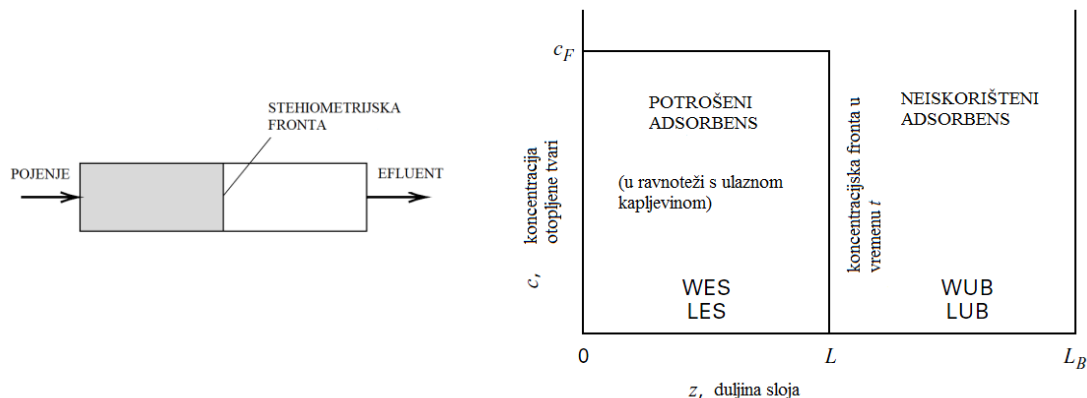
#### Adsorpcija u koloni s fiksnim slojem adsorbensa

U praksi, kod dizajna adsorpcijskog procesa važno je razmotriti mnoge faktore [24]. Za početak važno je odabrati prikladni adsorbens, poznatih ravnotežnih karakteristika kao što su kapacitet i selektivnost. Također, njihova ovisnost o temperaturi i koncentraciji mora biti poznata. Osim toga, u dizajn moraju biti uključeni i vrijeme i prostor, budući da se procesi adsorpcije najčešće provode šaržno ili s fiksnim slojem te pokazuju dinamičko ponašanje. Šaržni adsorpcijski procesi možda nisu toliko pouzdani kod industrijskih razmjera koji se nose s velikim količinama otpadnih voda [25]. Adsorpcija u koloni s fiksnim slojem adsorbensa provodi se kontinuirano i može podnijeti velike protoke. Kontinuirana adsorpcija je stoga prikladnija za industrijske primjene uslijed fleksibilnosti kolonskog sustava s fiksnim slojem i niskih operativnih troškova [26].

Kod idealne adsorpcije s fiksnim slojem postiže se trenutna lokalna ravnoteža između kapljevine i adsorbensa, i prikazuje se u obliku stehiometrijske fronte, prikazane na slici 2.5., koja se giba konstantnom brzinom kroz čitav sloj [21]. Sloj je podijeljen na dvije zone:

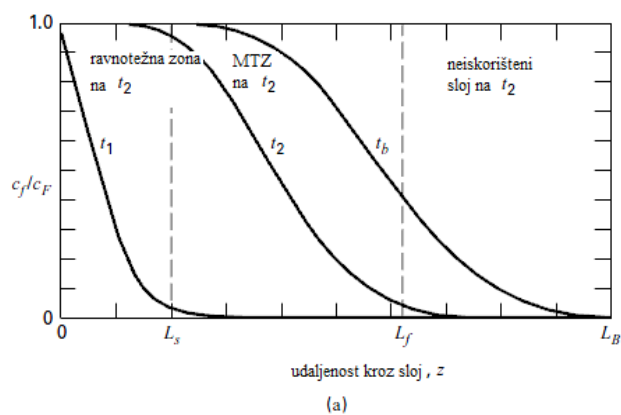
1. uzvodno od stehiometrijske fronte, koncentracija otopljene tvari u tekućoj fazi ( $c_f$ ) jednaka je ulaznoj koncentraciji ( $c_F$ ), i potrošeni adsorbens je zasićen s adsorbatom. Duljina (visina) i težina ovog dijela nazivaju se LES i WES, gdje se „ES“ odnosi na ravnotežni dio i naziva se ravnotežnom zonom;
2. nizvodno od stehiometrijske fronte i na izlazu kapljevine,  $c_f=0$ , adsorbens ne sadrži adsorbat. Duljina i težina ovog dijela nazivaju se LUB i WUB, gdje se „UB“ odnosi na neiskorišteni sloj.

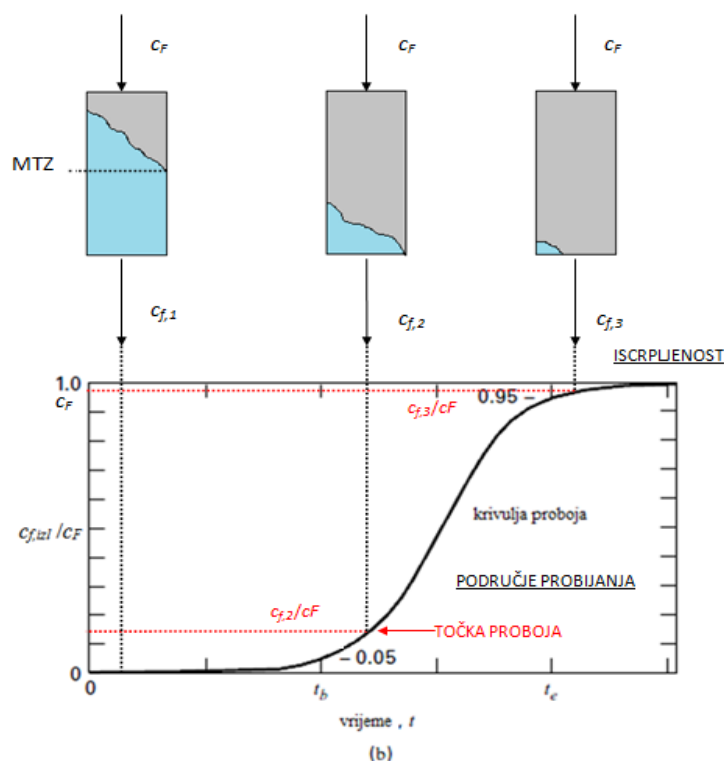
Nakon stehiometrijskog vremena  $t_s$ , kada stehiometrijska fronta dosegne kraj sloja, vrijednost  $c_{f,izl}$  se iznenada diže na ulaznu vrijednost  $c_F$  i adsorpcija više nije moguća. Ova točka naziva se kao točka proboja, a stehiometrijska fronta postaje idealna krivulja proboja.



**Slika 2.5.** Stehiometrijska (ravnotežna) koncentracijska fronta za idealnu adsorpciju s fiksnim slojem adsorbensa [21]

Realni koncentracijski profili i krivulja proboja prikazani su na slici 2.6. Vrijednosti  $c_f$  normalizirane su u odnosu na ulaznu koncentraciju ( $c_F$ ), i prikazane kao funkcija aksijalne udaljenosti unutar kolone,  $z$ , u uzastopnim vremenima  $t_1$ ,  $t_2$  i  $t_b$ . Područje na  $t_2$  između  $L_s$  i  $L_f$ , naziva se adsorpcijska zona, MTZ (engl. *mass-transfer zone*). To je zona gdje se odvija glavina adsorpcije (10-90%). Odgovarajuća krivulja proboja za  $c_f=c_F$ , prikazana je kao funkcija vremena. Tok krivulje proboja prikazuje povećanje relativne koncentracije u efluentu do kojeg dolazi zbog pomaka adsorpcijske zone niz kolonu.





**Slika 2.6.** a) Koncentracijski profil [21], b) krivulja proboja

### 2.3.4. Vrste adsorbensa

Većina krutina adsorbira tvari iz plinova i kapljevina, ali samo nekoliko ima dovoljnu selektivnost i kapacitet da postanu ozbiljni kandidati za komercijalne adsorbense [21]. Odvelike važnosti je i njihova velika specifična površina, koja se postiže odgovarajućim tehnikama proizvodnje krutina s mikroporoznom strukturom. Tipični komercijalni adsorbensi, koji mogu biti granule, sfere, cilindrični peleti, pahuljice ili prašci promjera 50 mm-1,2 cm, imaju specifičnu površinu od 300 do 1200 m<sup>2</sup>/g. Ovako velika površina može se postići pri poroznosti čestice od 30-85% s promjerom pora od 10 do 200 Å. Najčešći industrijski adsorbensi su: aktivirana glinica, silikagel, molekulska sita (zeoliti), aktivni ugljen itd.

### Aktivni ugljen

Aktivni ugljen je svestran adsorbens [27]. Za njegova dobra adsorpcijska svojstva zaslužni su velika specifična površina, mikroporozna struktura i visoki stupanj površinske reaktivnosti. Koristi se za pročišćavanje, uklanjanje boje, mirisa, deklorinaciju, uklanjanje

štetnih tvari iz plinova i kapljevina i sl. Zbog toga je aktivni ugljen od velikog interesa velikog broja gospodarskih sektora; od područja prehrambene, farmaceutske, kemijske, nuklearne, automobilske industrije, kao i kod obrade pitke vode, industrijskih i gradskih otpadnih voda i industrijskih dimnih plinova.

Priprema aktivnog ugljena obuhvaća dva glavna koraka:

- karbonizacija ugljične sirovine na temperaturi ispod 800 °C u inertoj atmosferi i
- aktivacija karboniziranog produkta.

Ovisno o prirodi početne sirovine, prirodi aktivirajućeg sredstva te uvjetima karbonizacije i aktivacije, karakteristike konačnog produkta bit će različite. Tijekom karbonizacije, većina neugljičnih elemenata kao kisik, vodik i dušik uklanjaju se kao isparljive plinovite vrste kroz pirolitičku razgradnju polaznog materijala. Preostali atomi ugljika grupiraju se u gomile ravnih, aromatskih, slučajno umreženih listova. Ovi aromatski listovi su nepravilno raspoređeni, što ostavlja slobodne međuprostore. Ti međuprostori daju pore, što upravo aktivni ugljen čini odličnim adsorbensom. Tijekom karbonizacije te su pore ispunjene i blokirane produktima razgradnje, ostacima ugljika i sl. Tek tijekom aktivacije struktura pora se razvija i poboljšava te poprima oblik koji sadrži najveći mogući broj nasumično raspoređenih pora različite veličine i oblika, što se u konačnici vidi po velikoj specifičnoj površini produkta. Aktivacija se obično provodi u atmosferi zraka, CO<sub>2</sub> ili pare na temperaturi od 800-900 °C. Nakon aktivacije, produkt se obrađuje u 3 vrste gotovog proizvoda: PAC, GAC, i aktivirano ugljično vlakno (ACF) [8]. PAC općenito ima finiju veličinu čestica od oko 44 µm što omogućuje bržu adsorpciju, ali se s njim teško rukuje ukoliko se koristi kod adsorpcije s fiksnim slojem [27]. GAC ima granule veličine 0,6-4 mm, te su tvrde, abrazijski otporne i relativno guste kako bi mogle izdržati dane radne uvjete. GAC se može formulirati kao modul koji se može lako ukloniti nakon zasićenja, regenerirati putem toplinske obrade parom i ponovno upotrijebiti.

## 2.4. Uklanjanje farmaceutika

Učinkovitost uklanjanja farmaceutika konvencionalnim metodama obrade otpadnih voda nije potpuna, te zato postoji potreba za pronalaskom novog alternativnog postupka obrade [5]. Tercijarni i napredni postupci, kao ozonizacija, kloriranje, dezinfekcija, UV zračenje, fotokataliza, oksidacija, **RO i NF i adsorpcija na aktivnom ugljenu** pokazali su se kao obećavajući postupci obrade.

Radjenović i sur. ispitivali su uklanjanje različitih farmaceutika RO/NF membranama u vodama iz postrojenja za pročišćavanje pitkih podzemnih voda [28]. Zabilježene su relativno visoke koncentracije farmaceutika ( $>100$  ng/L) u uzorcima podzemnih voda. Uočeno je da je mehanizam separacije po veličini odgovoran za separaciju nenabijenih komponenata iz vodnih sustava, te zadržavanje za te farmaceutike iznosi  $>85\%$ . Separacija većine negativno nabijenih, te svih pozitivno nabijenih farmaceutika iznosila je  $>90\%$ . Studija je dakle dokazala kako su NF i RO učinkovite u uklanjanju skoro svih detektiranih farmaceutika.

Dolar i sur. ispitivali su uklanjanje **antiparazitika** i njihovih fotodegradacijskih produkata iz vode, pomoću RO i NF membrana [15]. RO membrane (LFC-1 i XLE) i gusta NF membrana (NF90) pokazale su dobro uklanjanje ( $>83\%$ ) antiparazitika u binarnim otopinama i u smjesi. Ostale NF membrane (NF270, NF i DK) imale su stopu uklanjanja između 22 i 45% za manje lijekove (levamisol i albendazol) i  $>90\%$  za prazikvantel i febantel). Ovi rezultati su pokazali kako je glavni mehanizam separacije binarnih smjesa ponovno mehanizam separacije po veličini, dok su u smjesi utjecaj na separaciju imale i fizikalno-kemijske interakcije. Najbolje uklanjanje većine fotodegradacijskih produkata imale su RO i NF90 membrane ( $>95\%$ ).

Iako su membranske tehnologije pokazale veliku učinkovitost uklanjanja farmaceutika iz voda, velik nedostatak im je **retentat** koji sadrži puno veće koncentracije otopljenih tvari nego sama pojna struja [29]. Za uklanjanje organskih tvari iz retentata RO procesa mogu se primjenjivati razne tehnologije kao koagulacijsko-flokulacijski procesi i napredni oksidacijski procesi (ozonizacija, fotokataliza i fotooksidacija, elektrokemijska oksidacija i sl.) [30]. Neke studije pokazale su kako je adsorpcija organskih mikroonečišćivala na aktivnom ugljenu, bilo da je PAC ili GAC, jednostavna i vrlo učinkovita tehnologija obrade RO retentata.

Shanmuganathan i sur. u svom radu koristili su hibridni sistem MF-GAC kroz duže razdoblje (10 dana), sa svakodnevnom izmjenom GAC-a kako bi se postiglo veliko uklanjanje organskih mikroonečišćivala iz RO retentata [30]. RO retentat sadržavao je velike koncentracije otopljenog organskog ugljika (engl. *Dissolved organic carbon* – DOC) u vodi (24 mg/L), te 19 različitih mikroonečišćivala u koncentracijama 26 - 2240 ng/L. Nakon prvog dana primijećeno je veliko uklanjanje mikroonečišćivala (60-99%), a 7. dana sva mikroonečišćivala uklonjena su 81-99% s koncentracijama ispod granice detekcije (5-10 ng/L).

Velik broj autora spominje adsorpciju na aktivnom ugljenu kao vrlo učinkovitu i jednostavnu tehnologiju uklanjanja farmaceutika iz voda [4, 5, 13, 31]. Posebice je u mnogim radovima adsorpcija farmaceutika objašnjena putem šaržnih procesa [5, 32].

Alvarez i sur. ispitivali su adsorpciju dva zasebna farmaceutika karbamazepina (CBZ) i ciprofloksacina (CPX) i njihove smjese u ultra čistoj vodi i realnoj bolničkoj otpadnoj vodi, na aktivnom ugljenu [5]. Adsorpcija je provedena šaržno. Dobivene su relativno velike brzine adsorpcije (ravnotežno vrijeme od 4 h) i adsorpcijski kapaciteti za obje komponente ( $q_{\text{CBZ}} = 242$  mg/g,  $q_{\text{CPX}} = 264$  mg/g), koristeći količine adsorbensa od 2-3 g/L, prirodni pH, temperaturu od 30 °C i brzinu miješanja od 250 o/min. Adsorpcija se pokazala kao učinkovita u uklanjanju farmaceutika iz realne bolničke matrice (ng/L); nakon procesa detektirane su samo koncentracije atenolola i trazodona u tragovima.

Međutim, većinom se u studijama šaržne operacije spominju mjerenja efikasnosti adsorpcije putem mjerenja maksimalnog kapaciteta. U praksi, kontinuirana adsorpcija ima veću tendenciju za industrijske primjene uslijed fleksibilnosti kolonskog sustava s fiksnim slojem adsorbensa i niskih operativnih troškova [26]. **Adsorpcija u koloni s fiksnim slojem adsorbensa** može se koristiti kontinuirano pod velikim brzinama strujanja, a koristi se u mnogim procesima kontrole onečišćenja kao što je uklanjanje toksičnih organskih komponenata pomoću adsorpcije aktivnim ugljenom [25].

Darweesh i sur. proučavali su adsorpciju farmaceutika ciprofloksacina i norfloksacina iz vodenog medija, u koloni s fiksnim slojem granuliranog aktivnog ugljena [26]. U radu je objašnjen utjecaj brzine protjecanja (0,5–1,5 mL/min), visine sloja (15–25 cm), i početne koncentracije farmaceutika (75–225 mg/L) na ponašanje krivulja proboja. Zaključno, adsorpcija se ponovno pokazala učinkovita u uklanjanju farmaceutika iz vode. Koncentracija je imala najveći učinak na krivulje proboja u odnosu na ostala dva parametra. Eksperimentalni podaci i podaci proračunati modelom vrlo su važni za daljnji dizajn kolone.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

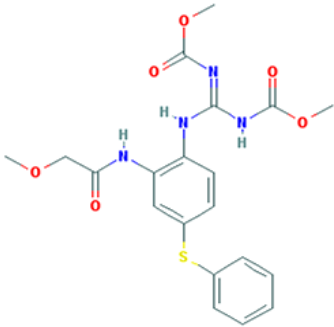
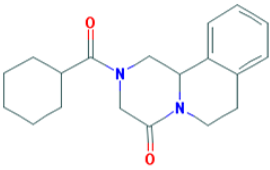
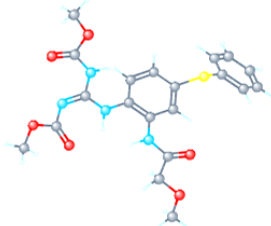
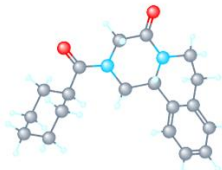
#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Antiparazitici

Antiparazitici korišteni u ovom radu su febantel (FEBA) i prazikvantel (PZK) dobiveni od Veterine (Kalinovica, Hrvatska). Tablica 3.1. prikazuje njihova fizikalno-kemijska svojstva.

Ispitivane otopine pripremljene su otapanjem navedenih komponenata u Milipore (ultra čistoj) vodi. U eksperimentu ispitivane su otopine antiparazitika koncentracije oko 5 mg/L.

**Tablica 3.1.** Fizikalno-kemijska svojstva febantela i prazikvantela

SVOJSTVO	FEBANTEL	PRAZIKVANTEL
IUPAC*ime	methyl (NE)-N-[[2-[(2-methoxyacetyl)amino]-4-phenylsulfanylanilino]-(methoxycarbonylamino)methylidene] carbamate	2-(cyclohexanecarbonyl)-3,6,7,11b-tetrahydro-1H-pyrazino [2,1-a]isoquinolin-4-one
Molekulska formula	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
M <sub>w</sub> ( g/mol)	446,48	312,41
Strukturna formula		
3D strukturna formula		

NASTAVAK		
CAS broj	58306-30-2	55268-74-1
Topljivost (voda, 25 °C) (mg/L)	33,92	88,38
log $K_{O/W}$	1,95	2,42

### 3.1.2. Membrana

U radu je korištena reverzno osmotska XLE membrana (Dow/FilmTec, Midland, MI, USA) na bazi poliamida. U tablici 3.2. prikazane su karakteristike ispitivane membrane. Granična molekulska masa (MWCO) za XLE RO membranu iznosi 100 Da.

**Tablica 3.2.** Svojstva ispitivane komercijalne membrane od proizvođača

SVOJSTVO	XLE
Kemijska struktura poliamidnog sloja	$^a \left[ \text{H} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_m \left[ \text{H} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OH} \right]_n$
Radni tlak, $p(\text{bar})$	8,6
Maksimalni radni tlak, $p(\text{bar})$	41,0
Maksimalna radna temperatura, $T(^{\circ}\text{C})$	45,0
Dozvoljena pH vrijednost (/)	2-11
Faktor zadržavanja, $R_f(/)$	0,99 <sup>a</sup>
Protok permeata, $J (\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1})$	53,9

<sup>a</sup> –  $c(\text{NaCl}) = 2000 \text{ mg/L}$ ,  $p=8,6 \text{ bar}$ ,  $T=25^{\circ}\text{C}$



### 3.1.3. Kolona za adsorpciju

Za adsorpciju u koloni korištena je vertikalna staklena cijev dimenzija:

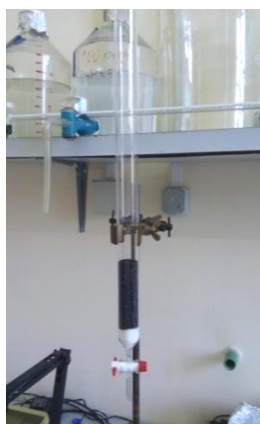
- unutarnji promjer: 3,1 cm
- duljina kolone:  $\approx 52$  cm

Staklena cijev pri dnu se sužava (vrat kolone) i ima pipac za regulaciju protoka.

Ispitivana otopina ulazila je u kolonu s vrha, dok je efluent izlazio na dnu.

Upotrijebljeni adsorbens bio je aktivni ugljen u granuliranom obliku. Prosječna veličina granula aktivnog ugljena bila je 2-4 mm, dok je aktivna površina iznosila  $809 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Visina stupca aktivnog ugljena u koloni iznosila je 10 i 20 cm.



Slika 3.1. Kolona za adsorpciju

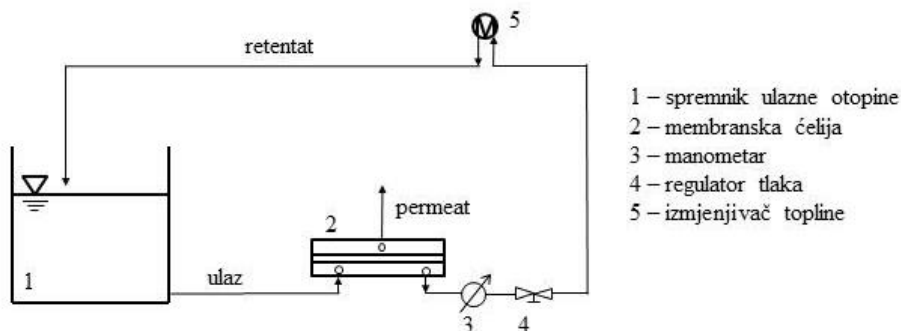
## 3.2. Uređaji

### 3.2.1. RO membranski uređaj

RO eksperimenti provedeni su na aparaturi čiji su glavni dijelovi: Sepa CF II ćelija (Sterlitech Corporation, USA) s križnim tokom, Hydracell DO3SASGSSSCA pumpa (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, USA), i izmjenjivač topline Danfoss XG10.

Površina membrane iznosila je  $138 \text{ cm}^2$ , s potrebnim dimenzijama membrane  $14,5 \times 9,5 \times 0,17 \text{ cm}^3$  (duljina  $\times$  širina  $\times$  visina).

Eksperimenti na RO uređaju provedeni su recirkuliranjem retentata dok se permeat odvajao (slika 3.2.).



**Slika 3.2.** Shema RO uređaja

### 3.2.2. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

Kako bi se utvrdile moguće interakcije farmaceutika i membrane koristio se infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR uređaj). FTIR uređaj korišten u ovom radu bio je Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija). Opremljen je s MIR (engl. *Middle-InfraRed*) izvorom svjetla koji emitira zraku svjetlosti u srednjem infracrvenom području od 370 do 7500  $\text{cm}^{-1}$ . FTIR spektri snimani su na  $\lambda = 400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Kako bi se izbjegle pogreške u mjerenju prije snimanja FTIR spektra uzoraka membrane površine ( $\approx 0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ ), prije svakog mjerenja snimao se pozadinski spektar, tj. zrak.

### 3.2.3. Tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti

Za analizu uzoraka antiparazitika u permeatu, ulaznoj smjesi i efluentu korištena je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) koja je izvedena upotrebom Varian ProStar 500 (Walnut Creek, Kalifornija, SAD) sustava. Sustav se sastoji od ProStar 330 UV-Vid detektora s nizom dioda (DAD, engl. *Diode Array Detector*), ProStar 230 tercijarne pumpe, ProStar 410 uređaj za automatsko doziranje uzorka, ProStar 500 termostatisanog držača kolone i odabrane kolone InterSustain<sup>TM</sup> 250 x 4,6 mm, 5  $\mu\text{m}$  (GL Sciences, Tokio, Japan). Odabrana kolona predstavlja nepokretnu fazu, a pokretna faza bila je binarna smjesa otapala A (0,01% mravlje kiseline u MilliQ vodi) i otapala B (0,01% mravlje kiseline u acetonitrilu) uz gradijentnu separaciju. Odabrani protok pokretne faze bio je 0,5 mL/min.

Svaki uzorak injektiran je dva puta po 30  $\mu$ L. Nakon analize kolona se ispirala otopinom acetonitrila ( $w = 65\%$ ) pri protoku pokretne faze od 0,5 mL/min. Valne duljine pri kojima su snimani kromatogrami odabranih farmaceutika su 210 nm. Granica kvantifikacije (LOQ) iznosila je 0,1 mg/L.

#### **3.2.4. Uređaj za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu**

Specifična površina granuliranog aktivnog ugljena određena je snimanjem adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika na temelju Brunauer-Emmet-Teller metode (BET), putem uređaja Micrometrics ASAP 2000. Sustav je opremljen s dvije jedinice za otplinjavanje i jednom za analizu. Prije analize provedeno je otplinjavanje uzorka, kojim se iz pora uklanjaju vlaga i nečistoće. Nakon otplinjavanja slijedilo je određivanje površine uzorka na temelju adsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika. Određivanje specifične površine podrazumijeva stvaranje uvjeta koji će omogućiti adsorpciju monomolekulskog sloja plina (najčešće dušika) na površini uzorka. Dušik se postupno dozirao u točno odmjerenim obrocima. Temeljem količine adsorbiranog dušika prema BET metodi određena je specifična površina uzorka.

#### **3.2.5. Pretražni elektronski mikroskop visoke energije zračenja (SEM)**

Karakterizacija površine GAC-a provedena je sa SEM uređajem TescanVega III Easyprobe (Češka). Uzorci ugljena napareni su zlatom i paladijem. Uzorci su snimljeni na povećanju od 500 i 5000x.

### **3.3. Postupak rada**

#### **3.3.1. Obrada otopine farmaceutika na laboratorijskom RO uređaju**

Prije početka rada membrana je izrezana na odgovarajuće dimenzije i smještena u membransku jedinicu. Za svaku seriju eksperimenata korištena je nova membrana. Radni uvjeti obrade otopine farmaceutika bili su 10 bar i temperatura  $25,0 \pm 0,6$  °C. Postupak rada bio je sljedeći:

1. Membrana je isprana s oko 5 L demineralizirane vode radi uklanjanja konzervansa.

2. Napravljena je tlačna obrada pri tlaku od 15 bar u trajanju od 1 h, a zatim obrada pri radnom tlaku od 10 bar u trajanju od pola sata. Svakih 30 minuta uzimani su uzorci permeata i vagani na analitičkoj vagi u svrhu praćenja protoka.
3. Slijedila je obrada otopine NaCl, koncentracije 500 mg/L, u trajanju od pola sata pri radnom tlaku od 10 bar. Nakon pola sata, uzeti su uzorci ulazne otopine i permeata u svrhu određivanja nazivnih svojstava membrana.
4. Aparatura je isprana s oko 10 L demineralizirane vode.
5. Otopina farmaceutika (5 L) koncentracije oko 5 mg/L obrađivana je u membranskom uređaju pri radnom tlaku od 10 bar i volumnom protoku 3 L/s (brzini 0,75 m/s). Retentat je recirkulirao u ulaznu otopinu, a permeat se odvajao. Početni volumen otopine reducirao se na 3 L (VRP = 1,67) odnosno 1,5 L (VRP = 3,33). Kako bi se pratila promjena koncentracije kao i učinkovitost procesa separacije, uzeti su uzorci ulazne otopine i permeata i zatim podvrgnuti analizi na HPLC-DAD kromatografskom sustavu. Uzorci su uzimani na samom početku obrade ( $t=0$  i  $V(\text{ulazne otopine}) = 5 \text{ L}$ ), te na kraju pokusa (za prvi pokus  $V_r = 3 \text{ L}$  i drugi pokus  $V_r = 1,5 \text{ L}$ ). Protok je također određivan svakih pola sata. Dobiveni retentat od 3 L ili 1,5 L dalje je korišten za adsorpciju u koloni.
6. Po završetku rada, membrane su isprane s oko 20 L demineralizirane vode pod tlakom od 10 bar i volumnom protoku 3 L/s (brzini 0,75 m/s).
7. XLE membrana izvađena je iz uređaja i sušena u sušioniku 24 h na temperaturi od 35 °C. Osušena membrana korištena je za daljnju analizu na FTIR uređaju.

### **3.3.2. Adsorpcija antiparazitika iz retentata**

Prije početka izvođenja eksperimenta potrebno je pripremiti aparaturu. Na dno kolone postavljena je vata na koju je stavljena određena količina aktivnog ugljena. U ovom radu korištena je visina aktivnog ugljena od 10 i 20 cm. Ispod kolone je postavljena menzura u svrhu prikupljanja i praćenja volumena efluenta.

Proces adsorpcije provodio se na sljedeći način:

1. Kolona je do vrha napunjena određenom otopinom antiparazitika, tj. retentatom prethodno provedenog tlačnog membranskog procesa.

2. Adsorpcija se provodila pri brzom protoku od 122,6 mL/min (S.D. = 6,09) i sporom protoku od 16,1 mL/min (S.D. = 1,51). Na dnu, u staklene posudice hvatane su prve kapi izlazne otopine (efluenta).
3. Uzeti su i uzorci efluenta na svakih 150 mL u slučaju početnog volumena retentata od 1,5 L, odnosno na svakih 300 mL u slučaju početnog volumena retentata od 3 L. Svaki od tih uzoraka podvrgnut je daljnjoj analizi na HPLC-DAD kromatografskom sustavu.

### **3.3.3. Određivanje adsorpcijskih izoterma**

Na samom početku potrebno je uključiti termostat i namjestiti zadanu temperaturu. U ovom radu radna temperatura bila je  $25,2 \pm 0,2$  °C. Izvagano je 10 odvaga aktivnog ugljena od  $1,0 \pm 0,1$  g, te su pripremljene zadane otopine antiparazitika (1-50 mg/L). Kako bi se odredila točna početna koncentracija otopina, prije izvođenja eksperimenta uzeti su uzorci svake od njih i analizirani na HPLC-DAD kromatografskom sustavu.

Nakon što se otopina antiparazitika pomiješala s aktivnim ugljenom, odmah je stavljena u termostat u kojem je postignuta zadana radna temperatura. Vrijeme kontakta svih 10 otopina s aktivnim ugljenom bilo je 30 minuta. Nakon adsorpcije, ponovo su uzeti uzorci svake otopine i podvrgnuti HPLC analizi.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu pratilo se uklanjanje antiparazitika (prazikvantel, febantel, i njihova smjesa) iz retentata membranskog RO procesa, putem adsorpcije u koloni na granuliranom aktivnom ugljenu. Navedene komponente imaju različit  $\log K_{O/W}$ , te stoga i različit afinitet prema adsorpciji. Uspoređivana je adsorpcija komponenata pojedinačno, te njihova smjesa. Jedan od važnih parametara koji utječe na adsorpciju je i koncentracija antiparazitika u otopini, pa je stoga u ovom radu uspoređivana adsorpcija antiparazitika iz retentata različitog VRF-a.

Osim učinkovitosti procesa adsorpcije, ispitana je i učinkovitost procesa membranske separacije. Određena su i nazivna svojstva XLE membrana, a moguće interakcije membrane i farmaceutika utvrđivane su putem FTIR uređaja. Fizikalno-kemijska svojstva GAC-a određena su putem analize na uređaju za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu i SEM-u. Za opis adsorpcijske ravnoteže testirana su dva modela adsorpcijskih izoterma.

### 4.1. Karakterizacija membrane

U svrhu određivanja nazivnih svojstva, odabrane XLE membrane ispitivane su s anorganskom soli NaCl. U tablici 4.1. prikazani su eksperimentalno određeni prosječni faktor zadržavanja soli i pripadajući protok. S obzirom da je riječ o tipičnoj RO membrani dobiveni su visoki faktori zadržavanja NaCl-a (96,10%), što se približno slaže s vrijednostima proizvođača membrana (tablica 3.2.).

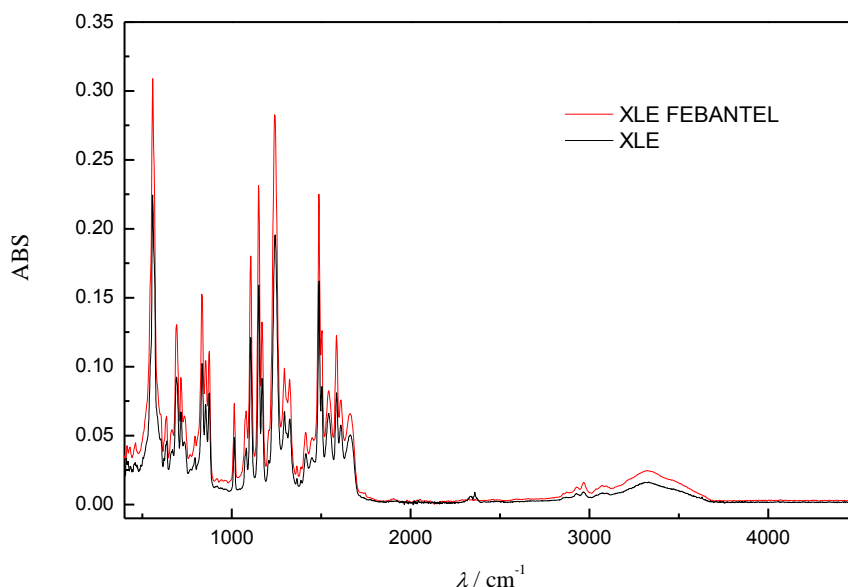
**Tablica 4.1.** Faktor zadržavanja i protok anorganske soli NaCl za RO membrane

Anorganska sol NaCl	Membrana XLE
$J$ (L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) (S.D.)	83,77 (3,27)
$R_f$ (%) (S.D.)	96,10 (0,32)

## 4.2. Uklanjanje antiparazitika RO membranama

Zadržavanje odabranih antiparazitika ispitivano je s otopinama, početne koncentracije do 5 mg/L. Zadržavanje antiparazitika ispitivano je na početku i na kraju obrade.

Svojstva prazikvantela i febantela dana su u tablici 3.1. Dakle, glavne karakteristike ispitivanih tvari su relativno velika molekulska masa u rangi od 312 do 446 g/mol,  $\log K_{O/W}$  vrijednosti koje se kreću u rasponu od 1,95 do 2,42 i njihov oblik. Dobiven je visoki faktor zadržavanja antiparazitika (>99%) za ispitivane XLE membrane. Zbog velikih molekulskih masa antiparazitika i niskog MWCO-a XLE membrane (100 Da), te činjenice kako se hidrofilne tvari ne adsorbiraju na membranu [15], za pretpostaviti je kako je dominantni mehanizam koji kontrolira prijenos tvari kroz membranu zadržavanje čestica po veličini. To posebice vrijedi za febantel, što je i dokazano FTIR spektrom prikazanim na slici 4.1. Budući da je generalno prihvaćeno pravilo da su komponente hidrofobne ukoliko je  $\log K_{O/W} > 2,5$ , a hidrofilne ukoliko je  $\log K_{O/W} < 2,5$ , prazikvantel sa svojom vrijednosti od 2,42 upravo je negdje na toj granici. Zbog te činjenice, ako i postoje interakcije prazikvantela s membranom, one su vrlo male [33]. Faktori zadržavanja na početku i na kraju obrade bili su isti što je također pokazalo da nije došlo do adsorpcije antiparazitika na ispitivanu XLE membranu.



**Slika 4.1.** FTIR spektar za čistu RO membranu i nakon tretmana otopinom febantela

Na kraju obrade, ovisno o VRF-u, dobiven je RO retentat različite koncentracije. U tablicama 4.2. i 4.3. prikazana je usporedba koncentracija ispitivane ulazne otopine i retentata.

Vidljivo je kako se vrijednosti koncentracijskog faktoraza prazikvantel kreću od 1,5 do 2,5, pri čemu koncentracijski faktor raste s povećanjem VRF-a. Kod febantela pojavljuju se međusobno slični koncentracijski faktori, u rangu od 1,1 do 1,3, bez obzira na VRF. Mogući razlog ovakvog odstupanja febantela je njegova sklonost hidrolizi koja raste s povećanjem temperature [34], kao i problem topljivosti.

RO retentat u ovom radu podvrgnut je obradi putem adsorpcije na aktivnom ugljenu u koloni.

**Tablica 4.2.** Koncentracije ulazne otopine i RO retentata

Antiparazitik	VRF	γ <sub>ULAZNA OTOPINA</sub> (mg/L)	γ <sub>RETENTAT</sub> (mg/L)	KONCENTRACIJSKI FAKTOR
Prazikvantel	1,67	3,63	5,72	1,6
		4,11	6,14	1,5
	3,33	3,74	9,31	2,5
		4,07	10,25	2,5
Febantel	1,67	3,55	3,84	1,1
		3,23	4,26	1,3
		3,74	4,1	1,1
	3,33	3,31	4,16	1,3
		3,04	3,71	1,2

**Tablica 4.3.** Koncentracije ulazne otopine i RO retentata (prazikvantel i febantel iz smjese)

Antiparazitik	VRF	γ <sub>ULAZNA OTOPINA</sub> (mg/L)		γ <sub>RETENTAT</sub> (mg/L)		KONCENTRACIJSKI FAKTOR	
		PZK	FEBA	PZK	FEBA	PZK	FEBA
Smjesa prazikvantela i febantela	1,67	4,06	4,07	6,31	3,94	1,6	-
	3,33	4,03	3,72	9,87	4,26	2,5	1,1



### 4.3. Karakterizacija GAC-a

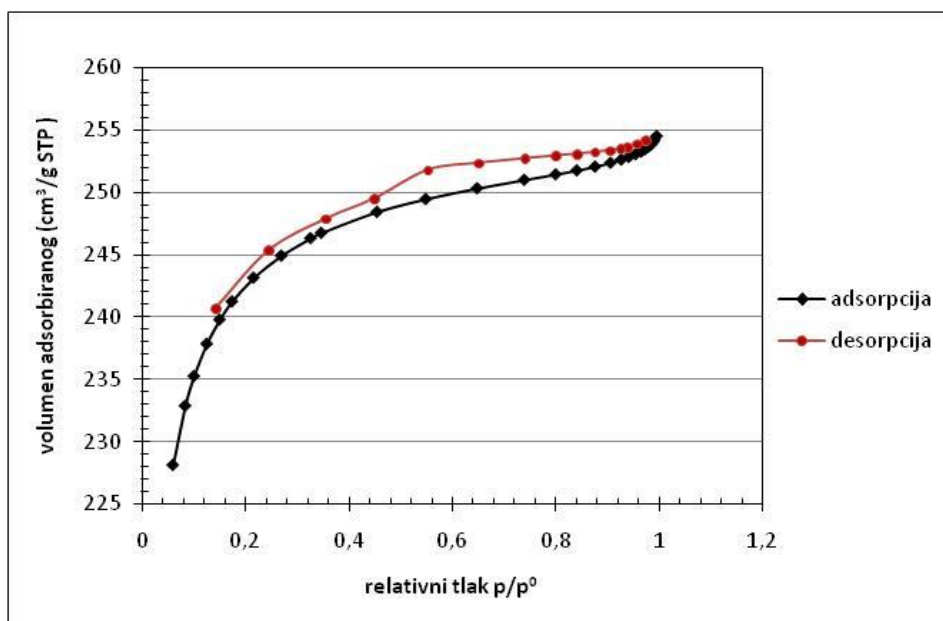
U ovom radu korišteni adsorbens bio je GAC s prosječnom veličinom granula od 2 do 4 mm. Svojstva korištenog GAC-a prikazana su u tablici 4.4. Određeni promjer pora ukazuje kako se veći dio strukture korištenog GAC-a nalazi u području mikropora prema IUPAC klasifikaciji.

**Tablica 4.4.** Karakteristike GAC-a

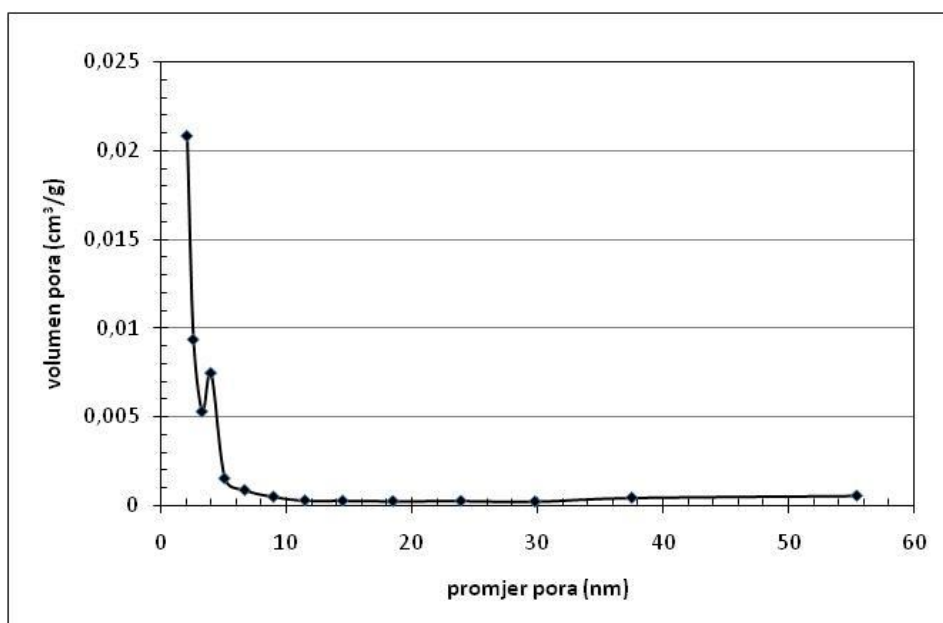
Parametri	
$S_{\text{BET}}$ – BET površina ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	809,0
$S_{\text{mic}}$ – površina mikropora	638,3
$V_{\text{T}}$ – ukupni volumen pora ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,392
$V_{\mu}$ – volumen mikropora ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,301
volumen mikropora/ ukupni volumen pora (%)	76,79
$A_{\text{pd}}$ – prosječni promjer pora (nm)	1,45

Na slici 4.2.a) prikazana je  $\text{N}_2$  adsorpcijsko-desorpcijska izoterma. Prema IUPAC-u  $\text{N}_2$  adsorpcijsko-desorpcijske izoterme mogu se klasificirati prema njihovom obliku, što nam daje informaciju o teksturalnim karakteristikama analiziranog materijala [35]. Prikazana izoterma može se klasificirati kao izoterma tipa I zbog velikog porasta adsorbiranog  $\text{N}_2$  na nižim relativnim tlakovima ( $<0,35$ ), što ukazuje na uglavnom mikroporoznu strukturu uzorka. Pomoću izoterme izračunati su BET aktivna površina i poroznost prikazani u tablici 4.4. Potvrđeno je kako uzorak sadržava veliku aktivnu površinu ( $809 \text{ m}^2/\text{g}$ ) što je posljedica većinom mikroporozne strukture uzorka.

Raspodjela veličine pora prikazana je na slici 4.2.b). Vidljivo je kako većina pora ima promjer manji od 3 nm, što se otprilike poklapa sa činjenicom da je prosječni promjer pora jednak 1,45 nm, kako je navedeno u tablici 4.4.



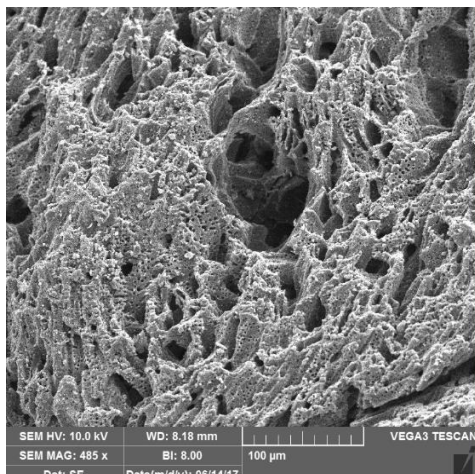
a)



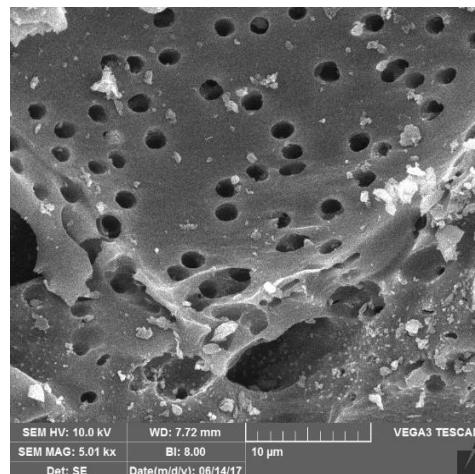
b)

**Slika 4.2.** a) N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijska izoterma; b) raspodjela veličina pora granuliranog aktivnog ugljena

Morfološke značajke GAC-a određivane putem SEM-a prikaze su na slikama 4.3. Kao što se može vidjeti, površina GAC-a hrapava je i izrazito porozna. Na slikama se može primijetiti veliki broj šupljina, koji predstavljaju kanale kroz koje čestice adsorbata mogu prodrijeti do mikropora.



a)

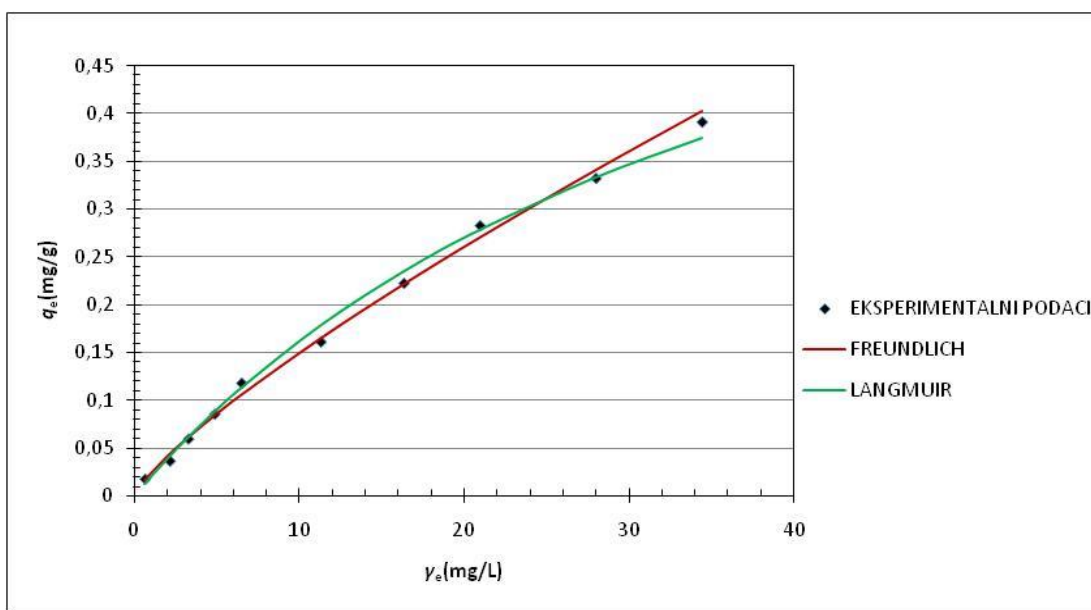


b)

**Slika 4.3.** SEM slika GAC-a s uvećanjem od a) 500x ; b) 5000x

#### 4.4. Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme vezane uz adsorpciju prazikvantela na GAC-u pri  $25,2 \pm 0,2$  °C. prikazane su na slici 4.4. Od različitih izotermnih jednadžbi koje se mogu koristiti za analizu adsorpcije iz eksperimentalnih podataka, u ovom su radu korišteni Freundlichov (empirijski) i Langmuirov (teorijski) model.



**Slika 4.4.** Adsorpcijske izoterme prazikvantela na GAC-u pri  $25,2 \pm 0,2$  °C

Nelinearni i linearni oblici ovih jednadžbi prikazani su u tablici 4.5. Langmuirova konstanta  $b$ , direktna je mjera adsorpcijskog afiniteta, a  $q_m$  predstavlja kapacitet monoslojne adsorpcije [36]. Freundlichova konstanta  $K_F$ , mjera je relativnog adsorpcijskog kapaciteta adsorbensa, a nagib  $1/n$ , u rasponu između 0 i 1, mjera je adsorpcijskog afiniteta ili heterogenosti površine.

**Tablica 4.5.** Freundlichove i Langmuirove izoterme i njihovi linearni oblici

Izoterma	Nelinearni oblik	Linearni oblik
Freundlich	$q_e = K_F(C_e)^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n}\ln(C_e)$
Langmuir	$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m} C_e$

Langmuirovi parametri:  $q_e$ - količina adsorbirane tvari u ravnoteži (mg/g),  $b$ - Langmuirova konstanta (L/mg),  $q_m$ - kapacitet monoslojne adsorpcije (mg/g),  $C_e = \gamma_e$ - koncentracija otopine u ravnoteži (mg/L)

Freundlichovi parametri:  $q_e$ - količina adsorbirane tvari u ravnoteži (mg/g),  $K_F$ - Freundlichova konstanta ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ),  $n$ - Freundlichov eksponent,  $C_e = \gamma_e$ - koncentracija otopine u ravnoteži (mg/L)

Dobiveni Langmuirovi i Freundlichovi parametri te linearni regresijski koeficijenti determinacije ( $R^2$ ) i normalizirane standardne devijacije ( $\Delta q$ ) prikazani su u tablicama 4.6. i 4.7.

Normalizirana standardna devijacija ( $\Delta q$ ) za oba modela, izračunata je pomoću jednadžbe [37]:

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \left( \frac{q_e - q_{e,m}}{q_e} \right)^2}{N - 1}} \quad (2)$$

gdje je  $N$  broj mjerenja,  $q_e$  eksperimentalno određena količina adsorbirane tvari pri ravnoteži, a  $q_{e,m}$  količina adsorbirane tvari pri ravnoteži dobivena modelom. Dakle, normalizirana standardna devijacija ( $\Delta q$ ) pokazuje odstupanje eksperimentalno određenih i modelom predviđenih količina adsorbirane tvari pri ravnoteži, dok linearni korelacijski koeficijent ( $R^2$ ) pokazuje slaganje eksperimentalnih podataka i linearnog oblika izotermnih jednadžbi. Što je veća vrijednost  $R^2$  i manja vrijednost  $\Delta q$ , bolje je slaganje eksperimenta i modela.

Iz tablica 4.6. i 4.7. vidljivo je kako veću vrijednost  $R^2$  i manju vrijednost  $\Delta q$  ima Freundlichov model, pa se može zaključiti kako on najbolje opisuje eksperimentalne podatke.

**Tablica 4.6.** Parametri Langmuirovog izotermnog modela za adsorpciju PZK na GAC-u

UZORAK	T(°C)	Langmuirov model			
		$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$\Delta q$ (%)
GAC	25,2 ± 0,2	0,81	0,025	0,8529	11,2

**Tablica 4.7.** Parametri Freundlichovog izotermnog modela za adsorpciju PZK na GAC-u

UZORAK	T(°C)	Freundlichov model			
		1/n	$K_F^a$	$R^2$	$\Delta q$ (%)
GAC	25,2 ± 0,2	0,803	0,023	0,9944	7,9

<sup>a</sup>  $K_F$  u ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )

Kapacitet monoslojne adsorpcije ( $q_m$ ) moguće je odrediti iz Langmuirovog modela te je on iznosio 0,81 mg/g.

Adsorpcijska izoterma febantela nije se mogla odrediti zbog velikih problema tijekom izrade. Najvjerojatnije su problemi nastali zbog teške topljivosti febantela u vodi te moguće hidrolize. Isti pokusi se namjeravaju ponoviti.

## 4.5. Adsorpcija antiparazitika na aktivnom ugljenu

Adsorpcija u koloni provedena je s fiksnim slojem GAC-a visine 10 cm za prazikvantel, te 10 i 20 cm za febantel. Učinkovitost procesa adsorpcije praćena je putem krivulja proboja. Ispitan je utjecaj brzine protoka, koncentracije, smjese te visine sloja GAC-a na krivulju proboja.

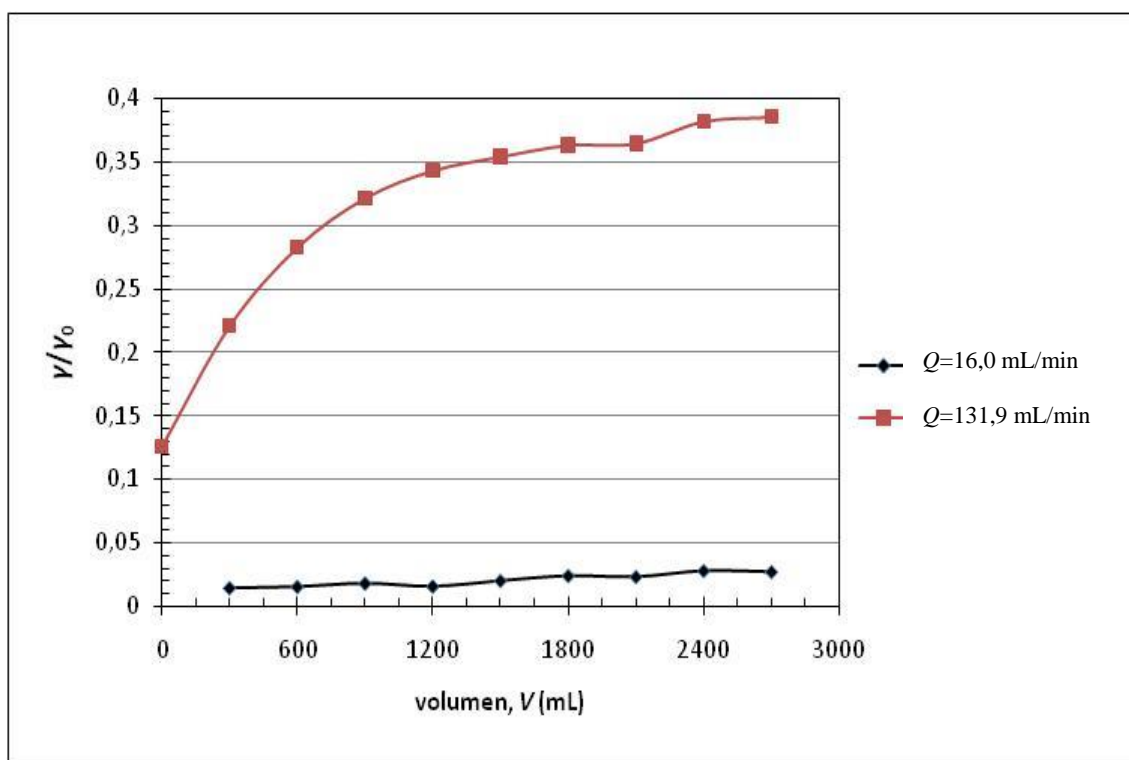
### 4.5.1. Adsorpcija prazikvantela

#### Utjecaj brzine protoka

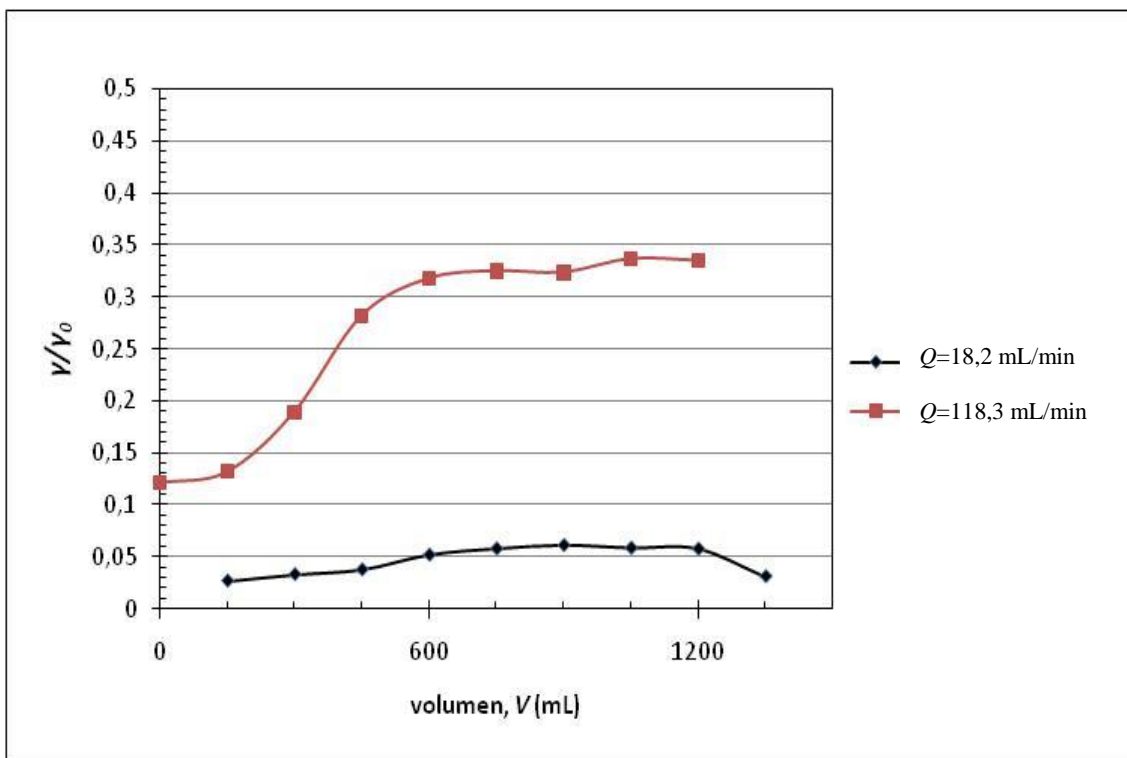
Na slikama 4.4. prikazana je ovisnost krivulje protoka o brzini protoka ulazne otopine PZK-a za VRF 1,67 i 3,33. Iz navedenih slika vidljivo je kako ovisno o brzini strujanja,

krivulje postižu različite vrijednosti  $\gamma/\gamma_0$ . Veće vrijednosti odnosno slabija adsorpcija postiže se kod bržeg protoka od 125,1 mL/min, zbog kraćeg vremena kontakta adsorbata i adsorbensa. Iz dobivene krivulje proboja može se zaključiti da maksimalna koncentracija efluenta ne prelazi ni polovinu vrijednosti ulazne otopine ( $\gamma/\gamma_0 \approx 0,4$  pri VRF=1,67, odnosno  $\gamma/\gamma_0 \approx 0,35$  pri VRF=3,33). Dakle, izlazna koncentracija prazikvantela je 2,21 mg/L kod koncentracije ulazne otopine od  $\gamma_{ul}=5,72$  mg/L (VRF=1,67), te 3,13 mg/L kod  $\gamma_{ul}=9,31$  mg/L (VRF=3,33). Dakle, vidljivo je da se koncentracija PZK-a u retentatu smanjila za 61,3% odnosno 66,4%.

Pri nižim protocima od 17,1 mL/min adsorbat ima više vremena za difuziju u pore, što dovodi i do većeg adsorpcijskog kapaciteta. Na slikama 4.4. vidi se kako omjer  $\gamma/\gamma_0$  u ovom slučaju ne prelazi vrijednost od 0,07. Maksimalna izlazna koncentracija prazikvantela je 0,17 mg/L pri  $\gamma_{ul}=6,14$  mg/L (VRF=1,67), te 0,63 mg/L pri  $\gamma_{ul}=10,25$  mg/L (VRF=3,33). S obzirom na duži kontakt adsorbensa i otopine zadržavanje PZK-a je bilo 97,2% (VRF=1,67) i 93,8% (VRF=3,33).



a)



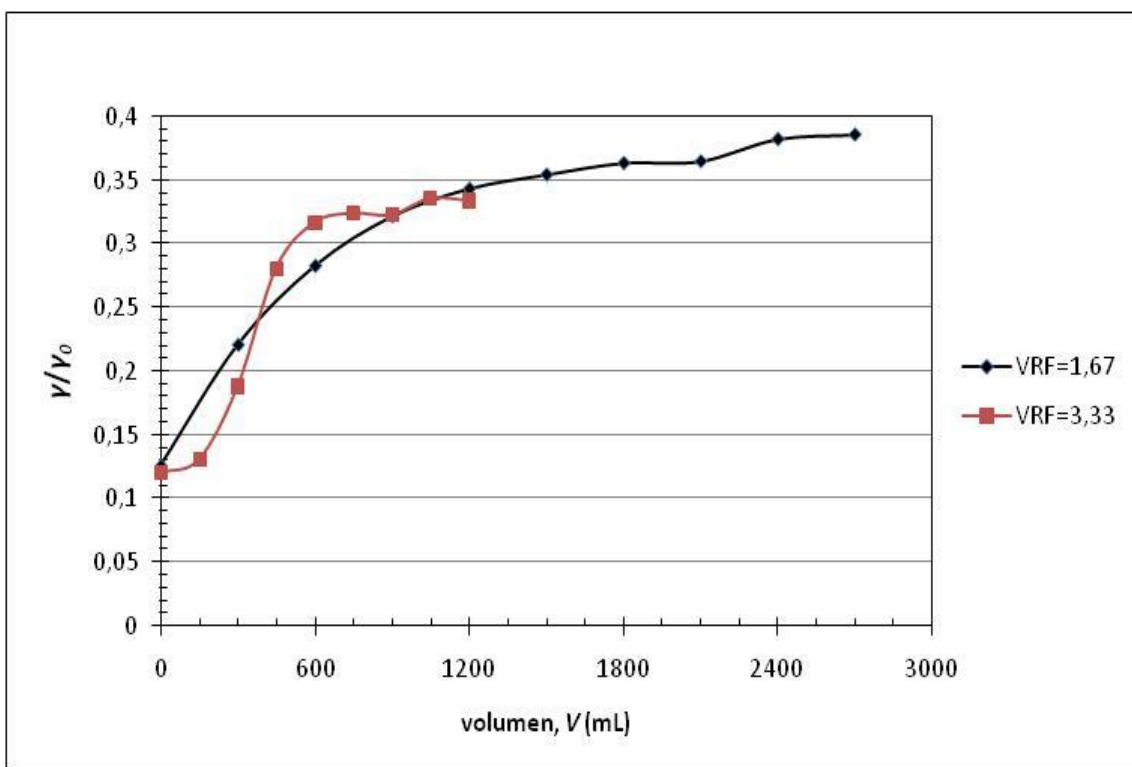
b)

**Slika 4.4.** Krivulje proboja PZK-a pri različitim brzinama protoka ulazne otopine različitog VRF-a; a) VRF=1,67, b) VRF=3,33

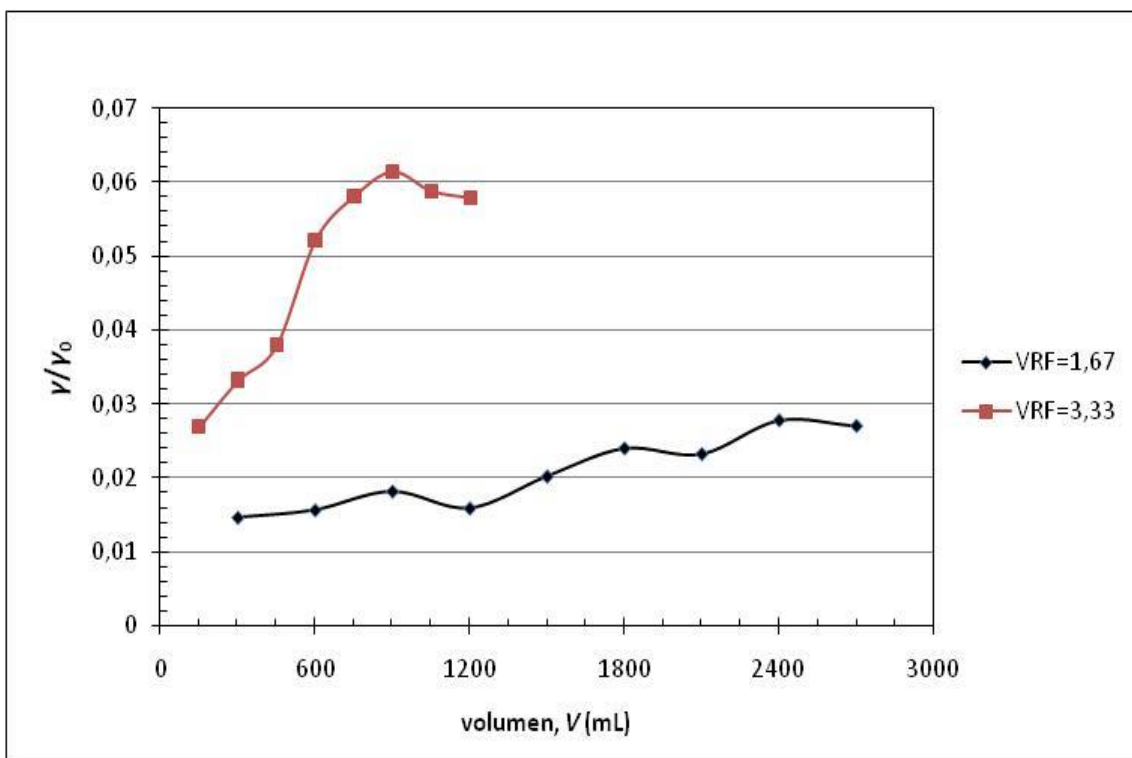
### Utjecaj koncentracije ulazne otopine

Utjecaj koncentracije ulazne otopine na ponašanje krivulja proboja prikazan je na slikama 4.5. Bolji primjer vidljiv je na slici 4.5.b) pri sporijem protoku od 17,1 mL/min. Rezultati pokazuju kako se kod veće ulazne koncentracije puno prije zasićuje fiksni sloj GAC-a. Takvo ponašanje može se povezati s povećanjem pokretačke sile prijenosa mase preko graničnog sloja uz ubrzanje adsorpcije, što dovodi do ranije zasićenosti fiksnog sloja [26].

Na primjer, kod volumena efluenta od 600 mL, zabilježene su vrijednosti  $\gamma/\gamma_0=0,052$  za ulaznu koncentraciju od 10,25 mg/L (VRF=3,33), odnosno  $\gamma/\gamma_0=0,016$  za ulaznu otopinu koncentracije 6,14 mg/L (VRF=1,67).



a)



b)

**Slika 4.5.** Krivulje proboja PZK ovisno o različitim koncentracijama ulazne otopine pri  
a) brzem protoku ( $Q=125,1$  mL/min), b) sporijem protoku ( $Q=17,1$  mL/min)



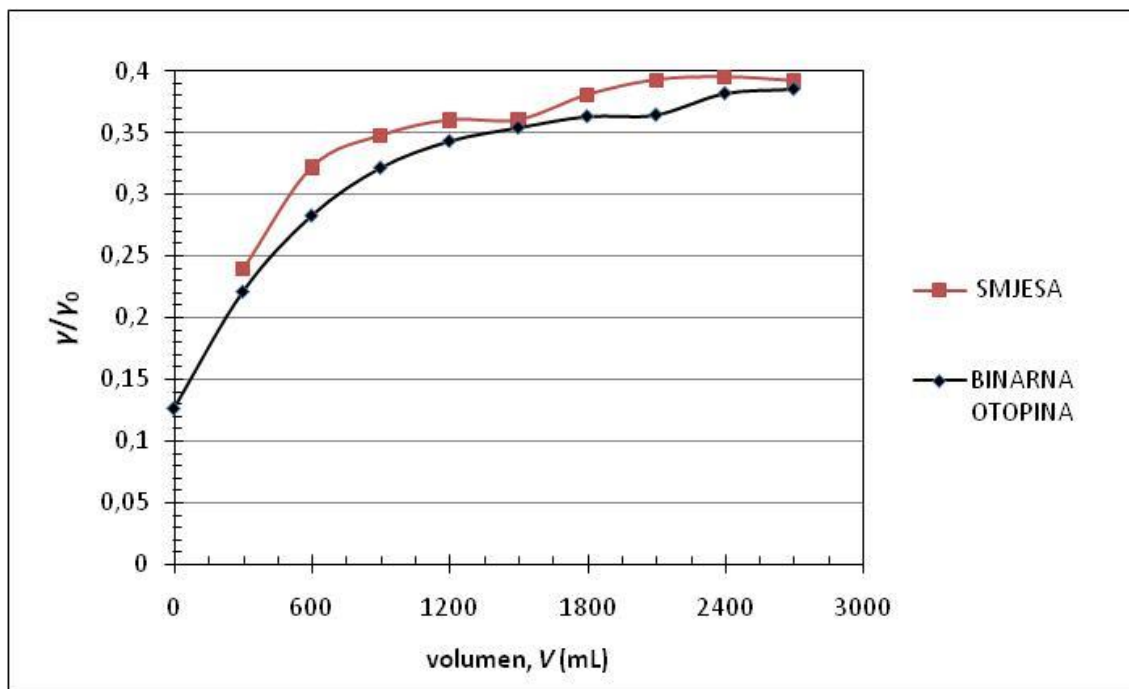
## Utjecaj smjese komponenata

Na slici 4.6. prikazana je usporedba krivulja proboja prazikvantela i prazikvantela iz smjese s febantelom pri brzom protoku od 124,4 mL/min.

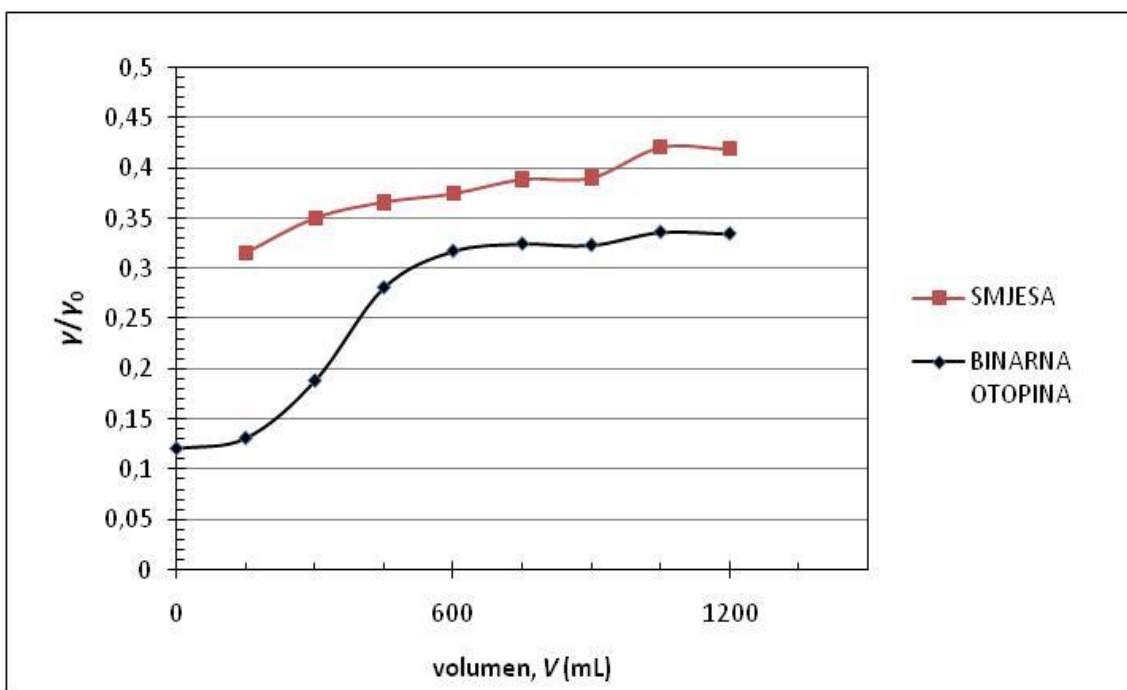
Na oba prikaza jasno se može vidjeti kako je adsorpcija prazikvantela iz smjese smanjena u odnosu na binarnu otopinu prazikvantela. Razlog tomu je upravo prisutnost druge komponente, u ovom slučaju febantela koji preotima aktivna mjesta na GAC-u i na taj način postaje konkurent u adsorpciji.

U slučaju smjese maksimalna izlazna koncentracija prazikvantela iznosi 2,49 mg/L pri  $\gamma_{ul}=6,31$  mg/L (VRF=1,67), odnosno 4,15 mg/L pri  $\gamma_{ul}=9,87$  mg/L (VRF=3,33).

Na slici 4.7. prikazane su krivulje proboja PZK iz smjese pri različitim koncentracijama ulazne otopine. Kod smjese je dokazan isti trend utjecaja koncentracije kao i kod binarne otopine. Dakle, sloj GAC-a prije se zasićuje kod veće ulazne koncentracije. Ako se ponovo usporede koncentracije efluenta kod volumena efluenta od 600 mL, vidljivo je kako je za VRF=1,67 vrijednost  $\gamma/\gamma_0=0,32$ , a za VRF=3,33 vrijednost  $\gamma/\gamma_0=0,37$ .

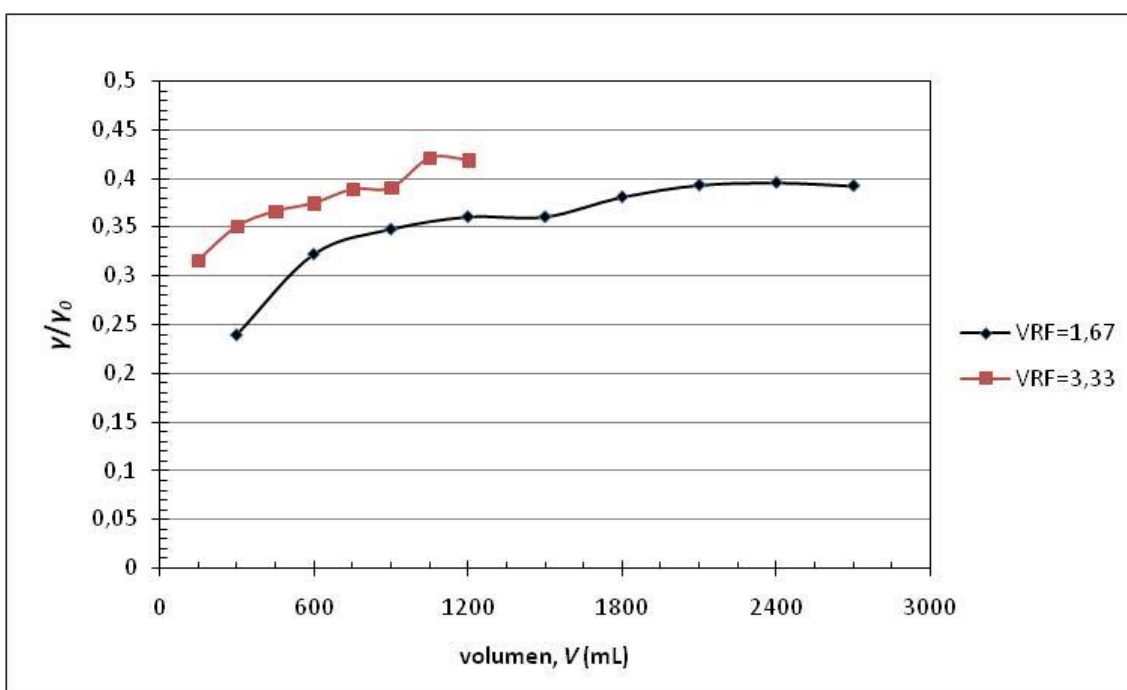


a)



b)

**Slika 4.6.** Usporedba krivulja proboja PZK i PZK iz smjese, pri brzom protoku i  
a) VRF=1,67, b) VRF=3,33



**Slika 4.7.** Krivulje proboja PZK-a iz smjese ovisno o različitim koncentracijama ulazne otopine pri brzom protoku ( $Q=123,6$  mL/min)

#### 4.5.2. Adsorpcija febantela

Zbog slabije topljivosti febantela u vodi i sklonosti hidrolizi, dobivene rezultate za febantel nije moguće prikazati na prethodni način.

Prva serija eksperimenata s febantelom provedena je uz visinu fiksnog sloja GAC-a od 20 cm, pri brzom protoku od 126,7 mL/min i sporom protoku od prosječno 15 mL/min. Rezultati su prikazani u tablici 4.8. Vidljivo je kako su koncentracije efluenta ispod granica kvantifikacije, te se stoga može zaključiti kako je uklanjanje febantela potpuno pri visini sloja od 20 cm.

Tablica 4.8. Adsorpcija febantela pri visini sloja GAC-a od 20 cm

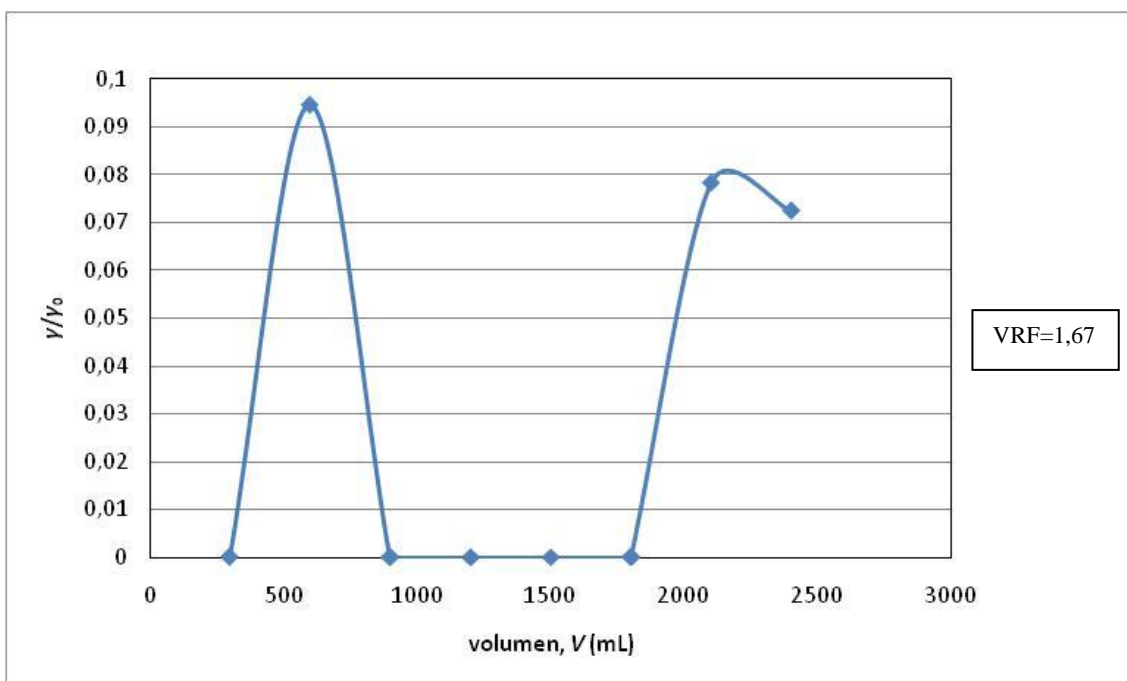
FEBA	VRF=1,67		VRF=3,33	
	$\gamma_{\text{ULAZNA OTOPINA}}$ (mg/L)	$\gamma_{\text{EFLUENT}}$ (mg/L)	$\gamma_{\text{ULAZNA OTOPINA}}$ (mg/L)	$\gamma_{\text{EFLUENT}}$ (mg/L)
SPORO	4,26	<LOQ	4,16	<LOQ
BRZO	3,84	<LOQ	/	/

<LOQ – ispod granice kvantifikacije

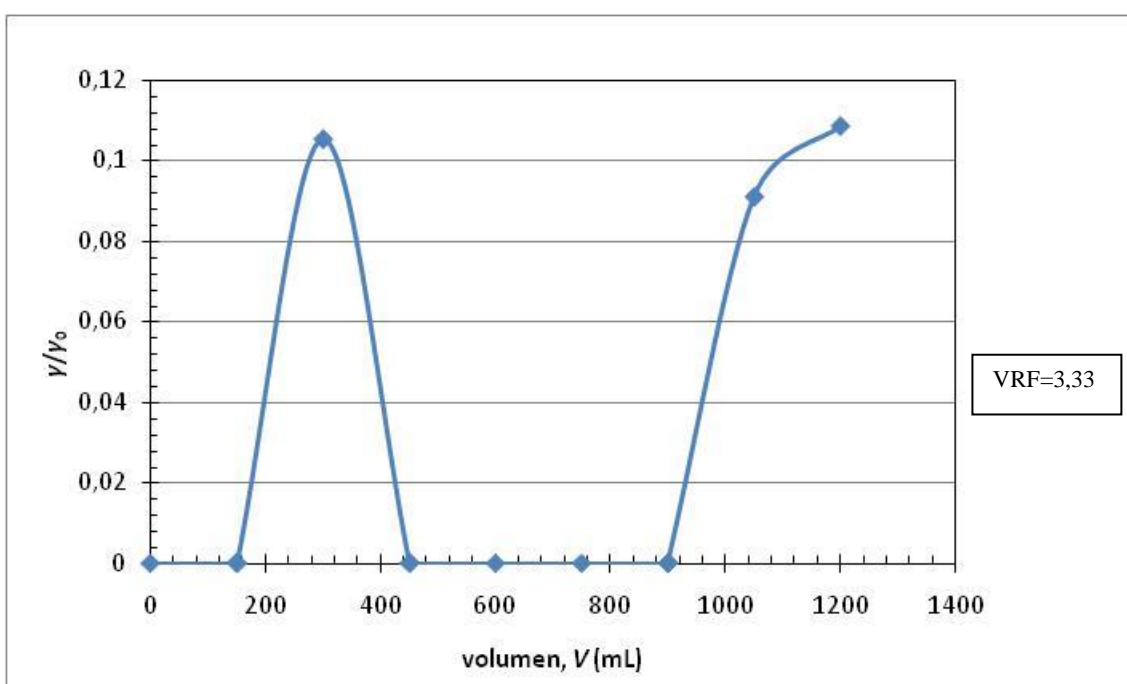
Kako bi smanjili troškove i dobili željene krivulje proboja, sljedeća serija eksperimenata provedena je pri fiksnom sloju GAC-a od 10 cm.

Iz tablica 4.2. i 4.3. vidljivo je kako su koncentracijski faktori febantela, kao i koncentracije RO retentata febantela međusobno vrlo slične. Glavni razlog tome bio je velik problem tijekom pripreme ulazne otopine febantela. Naime, zbog teške topljivosti febantela nije se mogla jako precizno pripremiti ulazna otopina. Zbog sličnih koncentracija u permeatu nije se mogao objasniti utjecaj koncentracije na krivulju proboja. Dobivene krivulje proboja pri brzom protoku i različitim VRF-ovima prikazani su na slici 4.8. Krivulje imaju sličan trend i maksimalnu vrijednost  $\gamma/\gamma_0$ , što je i logično uslijed slične koncentracije ulazne otopine.

Ono što je moguće za usporediti je adsorpcija ovisno o visini sloja adsorbensa. Porast visine sloja znači korištenje veće količine adsorbensa, što dovodi do povećanja broja adsorpcijskih mjesta, kao i potrebnog kontakta [26]. Dok je uklanjanje pri sloju od 20 cm potpuno, pri visini kolone od 10 cm pojavljuje se proboj te se maksimalna vrijednost  $\gamma/\gamma_0$  kreće oko 0,1.



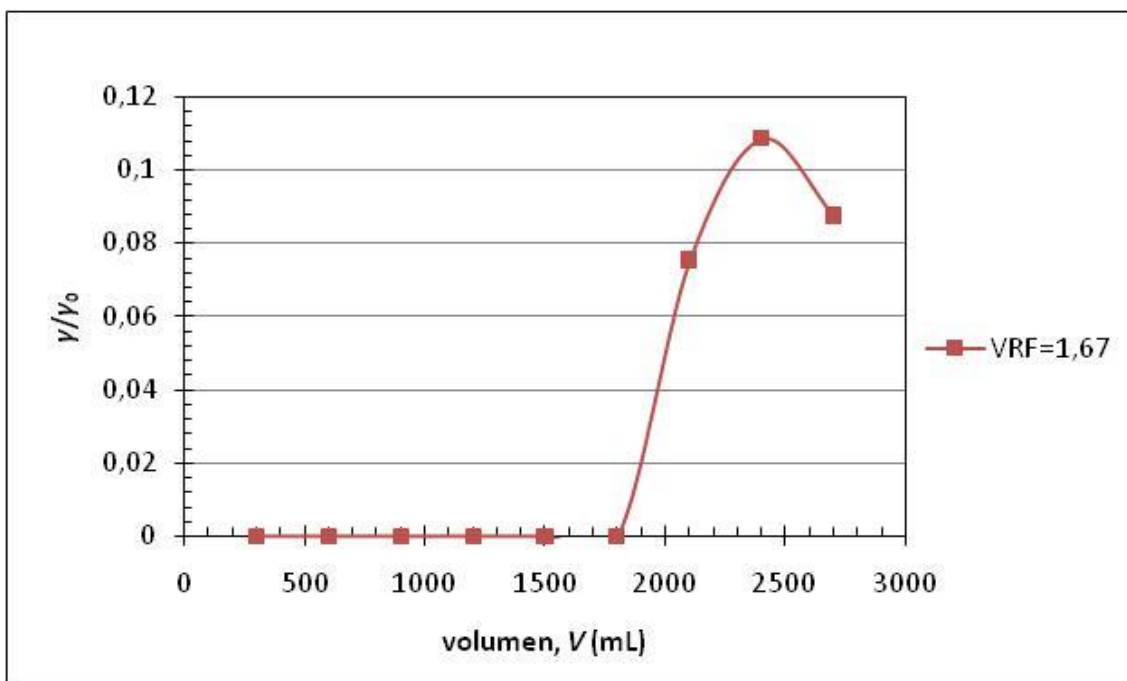
a)



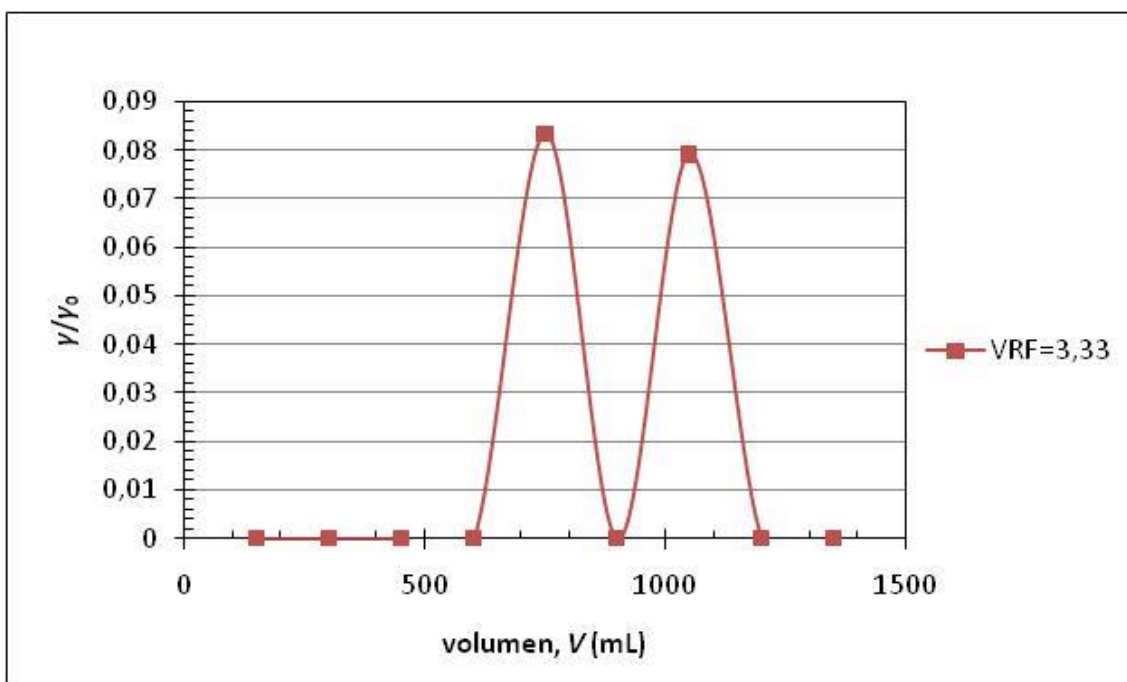
b)

**Slika 4.8.** Krivulje probaja FEBA-a pri brzom protoku ( $Q=117.2$  mL/min) i  
a)  $VRF=1.67$ , b)  $VRF=3.33$

Krivulje probaja za febantel iz smjese prikazane su na slici 4.9. Maksimalna vrijednost  $\gamma/\gamma_0$  iznosi ponovno oko 0,1 u oba slučaja.



a)



b)

**Slika 4.9.** Krivulje proboja FEBA-e iz smjese pri brzom protoku ( $Q=123,6$  mL/min) i  $VRF=1,67$ , b)  $VRF=3,33$

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je učinkovitost adsorpcije kao metode uklanjanja antiparazitika (prazikvantel, febantel i njihova smjesa) iz RO retentata, adsorpcijom u koloni na GAC-u. Retentat je dobiven putem RO membranskog procesa čija je učinkovitost uklanjanja navedenih antiparazitika bila >99%. S obzirom na velik stupanj zadržavanja ispitivanih antiparazitika njihova koncentracija u retentatu povećana je do 2,5 puta. Rezultatima FTIR analize utvrđeno je kako ne postoje značajnije interakcije između membrane i antiparazitika te je mehanizam prosijavanja glavni mehanizam zadržavanja.

Analiza uzorka GAC-a pokazala je veliku aktivnu površinu što je posljedica većinom mikroporozne strukture uzorka.

Rezultati adsorpcije prazikvantela na GAC-u u koloni pokazuju sljedeće:

- Slabija adsorpcija postiže se kod bržeg protoka, zbog kraćeg vremena kontakta adsorbata i adsorbensa. Pri nižim protocima adsorbat ima više vremena za difuziju u pore, što dovodi i do većeg adsorpcijskog kapaciteta.
- Praćenjem utjecaja koncentracije ulazne otopine, utvrđeno je kako se kod veće ulazne koncentracije puno prije zasićuje fiksni sloj GAC-a. Razlog tomu je veća pokretačka sila prijenosa mase preko graničnog sloja što dovodi do ubrzanja adsorpcije i ranije zasićenosti fiksnog sloja.
- Zbog konkurentnosti komponenata u zauzimanju aktivnih mjesta na površini adsorbensa, adsorpcija prazikvantela u smjesi pokazala se smanjena u odnosu na binarnu otopinu.

Unatoč problemu slabije topljivosti i sklonosti hidrolizi, kod febantela je prikazan utjecaj visine fiksnog sloja adsorbensa. Pri nižim vrijednostima visine, smanjeni su troškovi adsorbensa, međutim pojavio se proboj. Porast visine fiksnog sloja doveo je do povećanja broja adsorpcijskih mjesta, kao i potrebnog kontakta što je uvjetovalo potpuno uklanjanje febantela.

Za opis adsorpcijske ravnoteže testirana su dva modela adsorpcijskih izoterma, a bolje slaganje eksperimentalnih podataka i modela uočeno je primjenom Freundlichovih izotermnih jednadžbi.

## 6. POPIS SIMBOLA

$\alpha$  - faktor separacije

$\gamma$  - masena koncentracija (mg/L)

$\gamma_{\text{EFLUENT}}$  - masena koncentracija tvari u efluentu (mg/L)

$\gamma_{\text{ULAZNA OTOPINA}}$  - masena koncentracija tvari u ulaznoj otopini (mg/L)

$\gamma_{\text{RETENTAT}}$  - masena koncentracija tvari u retentatu (mg/L)

$\gamma/\gamma_0$  - omjer masene koncentracije otopljene tvari u određenom trenutku i ulazne masene

$\Delta$ - delta (razlika)

$\Delta q$  - normalizirana standardna devijacija (%)

$\lambda$  - valna duljina ( $\text{cm}^{-1}$ )

$v_L$  - molarni volumen kapljevine u pori

$\pi$  - osmotski tlak (bar)

$\sigma$  - površinska napetost kapljevine u pori

$A_{\text{pd}}$  - prosječni promjer pora (nm)

$B$  - Langmuirova konstanta (L/mg)

$c$  - molarna ili množinska koncentracija (mol/L)

$C_e = \gamma_e$  - koncentracija otopine pri ravnoteži (mg/L)

$c_f$  - koncentracija otopljene tvari u tekućoj fazi (g/mol)

$c_F$  - koncentracija tvari ulazne otopine (g/mol)

$c_{f, \text{izl}}$  - koncentracija otopljene tvari u tekućoj fazi na izlazu (g/mol)

$E$  - električni potencijal

$J$  - protok ( $\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$ )

$K_F$  - Freundlichova konstanta ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )

$K_{\text{O/W}}$  - koeficijent raspodjele između oktanola i vode

$\log K_{\text{O/W}}$  - logaritamska vrijednost koeficijenta raspodjele između oktanola i vode

$M_w$  - molekulska masa, engl. *Molecular weight* (g/mol)

$n$  - Freundlichov eksponent

$N$  - broj mjerenja

$p$  - tlak (bar)

pH - negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

$P_p^s$  - tlak pare kapljevine u pori

$P^s$  - normalni tlak pare kapljevine na ravnoj površini

$q_e$  - količina adsorbirane tvari pri ravnoteži (mg/g)

$q_m$  - kapacitet monoslojne adsorpcije (mg/g)

$q_{e,m}$  - količina adsorbiranog dobivena modelom

$R$  - faktor zadržavanja (%)

$R^2$  - linearni regresijski koeficijent determinacije

$S_{BET}$  - BET površina (m<sup>2</sup>/g)

$S_{mic}$  - površina mikropora

$T$  - temperatura (°C)

$T_k$  - kritična temperatura (°C)

$t_s$  - stehiometrijsko vrijeme

$V_r$  - volumen retentata (mL)

$V_{(ULAZNA OTOPINA)}$  - volumen ulazne otopine (mL)

$V_T$  - ukupni volumen pora (cm<sup>3</sup>/g)

$V_\mu$  - volumen mikropora (cm<sup>3</sup>/g)

$z$  - udaljenosti unutar kolone



## Kratice

ACF - aktivirano ugljično vlakno

BET - Brunauer-Emmet-Teller

CBZ - karbamazepin

CPX - ciprofloksacin

DAD - detektor s nizom dioda, engl. *Diode array detector*

DOC - otopljeni organski ugljik, engl. *Dissolved organic carbon*

FEBA - febantel

FTIR - Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

GAC - granulirani aktivni ugljen

HPLC - tekućinskakromatografija visoke djelotvornosti

LES - duljina ravnotežne zone

LUB - duljina neiskorištenog sloja

MF - mikrofiltracija

MTZ - adsorpcijska zona, engl. *Mass-transfer zone*

MWCO - granična molekulska masa engl. *Molecular weight cut-off*

NF - nanofiltracija

PAC - praškasti aktivni ugljen

PZK - prazikvantel

RO - reverzna osmoza

SEM - elektronski pretražni mikroskop, engl. *Scanning electron microscope*

UF - ultrafiltracija

VRF - faktor smanjenja volumena, engl. *Volume reduction factor*

WES - težina ravnotežne zone

WUB - težina neiskorištenog sloja

## 7. LITERATURA

- [1] C. Sheng, A. G. A. Nnanna, Y. Liua, J. D. Vargo, Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system, *Science of the Total Environment*, **550** (2016) 1075–1083.
- [2] A. B. A. Boxall, The environmental side effects of medication, *EMBO Reports*, (2004) 1110-1116.
- [3] K. Košutić, Membranske tehnologije obrade voda, *Zbirka nastavnih tekstova*, (2014) 3-43.
- [4] H. Fallou, N. Cimetière, S. Giraudet, D. Wolbert, P. Le Cloirec, Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths - Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations, *Journal of Environmental Management*, **166** (2016) 544-555.
- [5] S. Álvarez Torrellas, J. A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, J. García, Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials, *Chemical Engineering Journal*, **320** (2017) 319-329.
- [6] F. Yu, Y. Li, S. Han, J. Ma, Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials, *Chemosphere*, **153** (2016) 365-385.
- [7] J. Benner, E. Salhi, T. Ternes, U. von Guten, Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation, *Water Research*, **42** (2008) 3003-3012.
- [8] A. P. Sincero, Sr., G. A. Sincero, Physical - chemical treatment of water and wastewater, IWA Publishing, London, (2003) 395-408.
- [9] M. Ruklić, Uklanjanje farmaceutika RO/NF membranama iz ultra čiste vode u lužnatim uvjetima, *Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb*, (2016) 2-11.
- [10] K. Vertuš, Uklanjanje farmaceutika RO/NF membranama iz voda u kiselim uvjetima, *Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb*, (2015) 2-3.
- [11] N. P. Hankins, R. Singh, *Emerging membrane technology for sustainable water treatment*, Elsevier, Amsterdam, (2016) XV.

- [12] D. Dolar, M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, J. Moreno, J. Comas, I. Rodriguez-Roda, D. Barceló, Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR–RO, *Journal of Hazardous Materials*, **239-240** (2012) 64-69.
- [13] F. J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, M. D. Marqués, L. M. Cotoruelo, J. Rodríguez-Mirasol, C. T., Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments, *Chemical Engineering Journal*, **279** (2015) 18-30.
- [14] [http://www.wormbook.org/chapters/www\\_anthelminticdrugs/anthelminticdrugs.html](http://www.wormbook.org/chapters/www_anthelminticdrugs/anthelminticdrugs.html), (pristup 23. lipnja 2017.)
- [15] D. Dolar, S. Pelko, K. Košutić, A. J. M. Horvat, Removal of anthelmintic drugs and their photodegradation products from water with RO/NF membranes, *Process Safety and Environmental Protection*, **90** (2012) 147-152.
- [16] A. J. M. Horvat, M. Petrović, S. Babić, D. M. Pavlović, D. Ašperger, S. Pelko, A. D. Mance, M. Kaštelan-Macan, Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment, *Trends in Analytical Chemistry*, **31** (2012) 61-84.
- [17] M. Zrnčić, M. Gros, S. Babić, M. Kaštelan-Macan, D. Barcelo, M. Petrović, Analysis of anthelmintics in surface water by ultra high performance liquid chromatography coupled to quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry, *Chemosphere*, **99** (2014) 224-232.
- [18] S. Babić, D. M. Pavlović, D. Ašperger, M. Periša, M. Zrnčić, A. J. M. Horvat, M. Kaštelan-Macan, Determination of multi-class pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS–MS), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **398** (2010) 1185-1194.
- [19] D. Dolar, Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Dizertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, (2009) 1-12.
- [20] K. Košutić, D. Dolar, B. Kunst, On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer, *Journal of Membrane Science*, **282** (2006) 109-114.
- [21] J. D. Seader, E. J. Henley, R. E. Martin, Separation process principles: Chemical and Biochemical Operations, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, (2011) 500-630.

- [22] H. Zaninović, Utjecaj UV zračenja na Fenton i Fenton-like procese pri razgradnji sulfanilne kiseline, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, (2005) str. 11
- [23] P. Atkins, J. de Paula, Atkins' physical chemistry, Oxford University Press, New York, (2006) 916-925.
- [24] V. Inglezakis, S. Pouloupoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Science, Amsterdam, (2006) 307.
- [25] H. D. S. S. Karunaratne, B. M. W. P. K. Amarasinghe, Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse, Energy Procedia, **34** (2013) 83-90.
- [26] T. M. Darweesh, M. J. Ahmed, Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column, Ecotoxicology and Environmental Safety, **138** (2017) 139-145.
- [27] R. C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, (2005) Intr.-2.
- [28] J. Radjenović, M. Petrović, F. Venturac, D. Barceló, Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment, Water research, **42** (2008) 3601-3610.
- [29] M. Badia-Fabregat, D. Lucas, M. Gros, S. Rodríguez-Mozaz, D. Barceló, G. Caminal, T. Vicent, Identification of some factors affecting pharmaceutical active compounds (PhACs) removal in real wastewater. Case study of fungal treatment of reverse osmosis concentrate, Journal of Hazardous Materials, **283** (2015) 663-671.
- [30] S. Shanmuganathan, P. Loganathan, C. Kazner, M. A. H. Johir, S. Vigneswaran, Submerged membrane filtration adsorption hybrid system for the removal of organic micropollutants from a water reclamation plant reverse osmosis concentrate, Desalination, **401** (2017) 134-141.
- [31] R. Mailler, J. Gasperi, Y. Coquet, C. Derome, A. Buleté, E. Vulliet, A. Bressy, G. Varrault, G. Chebbo, V. Rocher, Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater, Journal of Environmental Chemical Engineering, **4** (2016) 1102–1109.

- [32] S. Larous, A. H. Meniai, Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (2016).
- [33] A. Puškarić, Utjecaj pH vrijednosti na mehanizam uklanjanja farmaceutika RO/NF membranama, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, (2016)
- [34] A. Cvijanović, Razgradnja antihelmintika u okolišu: hidroliza i fotoliza, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, (2016) 43-55.
- [35] A. L. Cazetta, A. C. Martins, O. Pezoti, K. C. Bedin, K. K. Beltrame, T. Asefa, V. C. Almeida, Synthesis and application of N–S-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template, *Chemical Engineering Journal*, **300** (2016) 54-63.
- [36] A. S. Mestre, J. Pires, J. M. F. Nogueira, A. P. Carvalho, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon*, **45** (2007) 1979-1988.
- [37] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blázquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical Engineering Journal*, **211-212** (2012) 310-317.

## 8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnoškolsko obrazovanje završila sam u OŠ „Miroslava Mrkše“ u Zagrebu, a srednjoškolsko 2012. godine u XI. gimnaziji u Zagrebu. Od 2012. godine pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Titulu stručne prvostupnice – inženjerke kemijskog inženjerstva (*bacc. ing. cheming.*) stekla sam 2015. godine, obranom rada pod nazivom „Toplinska svojstva polimera“ pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Lučić Blagojević.

Tijekom preddiplomskog studija, odrađivala sam praksu u tvrtki Pliva Hrvatska d.o.o., na odjelu Fizikalne karakterizacije.

2015. godine upisala sam diplomski sveučilišni studij Kemijskog inženjerstva (modul „Kemijske tehnologije i proizvodi“) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.